

**Synthese von Co-, Stern- und Pfropfpolymeren  
aus Styrol und Acrylsäurederivaten  
durch N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisation**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Mathias Appelt**

aus Cottbus

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

30. April 2003

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Frau Prof. Schmidt am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Clausthal in der Zeit von Januar 2000 bis März 2003 angefertigt.

Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr. D. Mayer
Hauptberichterstatter:	Prof. Dr. G. Schmidt
Koreferenten:	Prof. Dr. A. Garming
	Prof. Dr. A. v. Herk

## **Danksagung**

Hiermit bedanke ich mich bei Frau Prof. Dr. G. Schmidt für die Möglichkeit, meine Promotion im Rahmen des Europäischen Graduierten Kollegs „Microstructural Control in Free-Radical Polymerization“ am Institut für Technische Chemie anzufertigen. Ich bedanke mich für die wertvollen Anregungen und Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. A. Garming und Herrn Prof. Dr. A. van Herk danke ich für die Übernahme der Koreferate.

Besonderer Dank gilt den technischen und wissenschaftlichen Mitarbeitern des Institutes für Technische Chemie für die Beratung und Unterstützung während meiner Arbeit. Speziell möchte ich mich bei Martina Heinz, Werner Mootz, Ulrike Koecher, Werner Bischof, Marco Drache, Silke Flakus, Andreas Bartsch, Karsten Böhme, Marc Bothe, Martina Weber, Andrés Cabrera, Björn Friedrichs und Kerstin Mandel sowie bei Heinz Rost, Nicole Clemens, Sebastian Hoffmann, Jasmin Trautmann, Oliver Töpfer und Ping Hu bedanken.

Silvia Zugehör, Wiebke und Hinnerk Becker, Susi und Marc Rupp, Thomas Mahler sowie meiner Familie möchte ich für den Rückhalt und die langjährige Freundschaft danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

*Von der Peri-  
pherie eines Kreises führen  
unendlich viele Wege nach dessen  
Mittelpunkt. Welcher Punkt an der Pe-  
ripherie als Ausgangspunkt gewählt wird,  
ist nicht wichtig. Von dem einmal gewählten  
Ausgangspunkt die richtige Richtung nach  
dem Mittelpunkt zu finden, ist entschei-  
dend. Denn es gibt zwischen zwei  
Punkten nur eine Richtung,  
die richtig ist.*

*K. A. Schenzinger*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielstellung.....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>5</b>
2.1	Radikalische Polymerisation .....	5
2.1.1	Elementarreaktionen der Homopolymerisation.....	5
2.1.2	Copolymerisation .....	5
2.2	Kontrollierte radikalische Polymerisation.....	6
2.2.1	Übersicht .....	6
2.2.2	Induzierter Zerfall von Dibenzoylperoxid.....	9
2.2.3	Molmassenentwicklung .....	10
2.2.4	Einfluss von Säuren.....	11
2.2.5	N-Oxyl kontrollierte Polymerisation von Acrylaten.....	11
2.2.6	Polymere Nitroxide .....	13
2.3	Pfropfcopolymerisation .....	16
2.3.1	Übersicht .....	16
2.3.2	Synthesewege zu Pfropfpolymeren.....	17
2.3.3	Nebenreaktionen und Produkteigenschaften.....	19
2.3.4	Kontrollierte Pfropfcopolymerisationen .....	21
2.3.5	Weitere kontrolliert radikalisch hergestellte Polymere komplexer Architektur .....	28
2.3.6	Analytik von verzweigten Polymeren.....	30
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>33</b>
3.1	Eingesetzte Substanzen.....	33
3.2	Durchführung der Reaktionen .....	37
3.3	Analytik .....	38
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>45</b>
4.1	N-Oxyl kontrollierte Copolymerisation von Styrol mit Acrylsäurederivaten.....	45
4.1.1	Übersicht .....	45
4.1.2	N-Acryloylmorpholin.....	45
4.1.3	2-Ethoxyethylacrylat .....	48
4.1.4	Isobornylacrylat .....	51

4.1.5	Acrylsäure.....	57
4.1.6	Einsatz der Produkte als Makroinitiatoren .....	60
4.1.7	Zusammenfassung .....	65
4.2	N-Oxyl kontrollierte Polymerisation mit multifunktionellen Terminatoren.....	66
4.2.1	Übersicht .....	66
4.2.2	Synthese mehrfach funktionalisierter Terminatoren.....	66
4.2.3	Polymerisation unter Kontrolle eines Binitroxides .....	67
4.2.4	Polymerisation unter Kontrolle eines Trinitroxides.....	74
4.3	Insertionspfropfung .....	81
4.3.1	Synthesestrategie.....	81
4.3.2	Herstellung eines funktionalisierten Comonomeren.....	83
4.3.3	Herstellung des Rückgratpolymers.....	83
4.3.4	Pfropfcopolymerisation.....	87
4.3.5	Einfluss der Rückgratkonzentration .....	93
4.3.6	Einfluss der Pfropfzweizahl.....	95
4.3.7	Pfropfung auf Poly(EOEA-co-AOTEMPO).....	98
4.3.8	Pfropfcopolymere mit Blockcopolymerseitenketten.....	102
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>107</b>
<b>6</b>	<b>Abkürzungen .....</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>111</b>
7.1	Versuchsdaten zu Kapitel 4.1 .....	111
7.1.1	Polymerisationen mit niedermolekularer Initiierung .....	111
7.1.2	Polymerisationen mit Makroinitiatoren.....	111
7.1.3	Weitere Daten .....	117
7.2	Versuchsdaten zu Kapitel 4.2 .....	119
7.3	Versuchsdaten zu Kapitel 4.3.....	121
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>128</b>

### 1 Einleitung und Zielstellung

Die radikalische Polymerisation stellt das wichtigste Verfahren zur großtechnischen Produktion von Kunststoffen dar. Diese Bedeutung beruht auf der Vielfalt der einsetzbaren Monomere, der Unempfindlichkeit des Verfahrens gegen Verunreinigungen und der vergleichsweise einfachen Durchführbarkeit der Polymerisationen. So lassen sich Massenpolymere wie Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyethylen u. a. preisgünstig auf radikalischem Wege herstellen. Die Grenzen dieses Verfahrens finden sich in der begrenzten Kontrollierbarkeit der Molmassen und der Beschränkung auf relativ einfache Polymerarchitekturen.

Einige der Nachteile werden durch lebende Verfahren, wie die ionischen Polymerisationen kompensiert. Auf ionischem Wege ist es möglich, komplexere Strukturen wie zum Beispiel Blockcopolymere herzustellen und gezielt die Molmassen der Produkte einzustellen. Gleichzeitig ergeben sich aber neue Nachteile. Die ionischen Verfahren erfordern hohe Reinheitsgrade der eingesetzten Reaktanden sowie aufwändige Tieftemperaturtechnik und verfehlen damit häufig die gestellten ökonomischen Randbedingungen.

Während der letzten Jahre hat sich in der Forschung eine Reihe von kontrollierten radikalischen Verfahren etabliert, die in ihrer Charakteristik zwischen den klassischen radikalischen und den lebenden ionischen Polymerisationen positioniert sind. Es ist auf diesem Wege gelungen, durch radikalische Polymerisation Produkte mit engen Molmassenverteilungen, kontrollierter Molmassenzunahme und einer Vielfalt von Architekturen herzustellen. So wurden Co-, Gradienten-, Block-, Sternpolymere sowie Dendrimere, verzweigte und endgruppenfunktionalisierte Polymere hergestellt. Dabei ist es gelungen, die Unempfindlichkeit der radikalischen Polymerisation zu erhalten.<sup>1</sup>

In dieser Arbeit sollen die N-Oxyl kontrollierten Copolymerisationen ausgewählter Acrylsäurederivate mit Styrol untersucht werden. N-Acryloylmorpholin, 2-Ethoxyethylacrylat, Isobornylacrylat und Acrylsäure sollen dazu unter Einsatz eines Polystyrolmakroinitiators mit Styrol copolymerisiert werden. Aus dem Verhalten von Umsatz, Molmassen und Polydispersitäten ist der kontrollierte Verlauf der Polymerisationen nachzuweisen. Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten und Zusammensetzungen der Polymere sowie deren Glas-temperaturen sollen bestimmt und in die bestehenden theoretischen Vorstellungen integriert werden. Der Einfluss spezifischer Nebenreaktionen auf die Produkteigenschaften und auf den Reaktionsverlauf ist zu diskutieren. Die

Möglichkeit, mit den isolierten Produkten weitere Polymerisationen zu initiieren, soll mit der Durchführung von Blockcopolymerisationen bestätigt werden. Durch den Einsatz von Bi- und Trinitroxiden ist der Einfluss von mehrfach funktionalisierten Terminatoren auf den Verlauf der N-Oxyl kontrollierten Polymerisation zu untersuchen. Es sollen dabei lineare Polymere bzw. Sternpolymere mit zentraler Nitroxidgruppe hergestellt werden. Dazu sind die entsprechenden Terminatoren zu synthetisieren und zur Polymerisation von Styrol einzusetzen. Die Struktureigenschaften der Produkte sowie die Entwicklungen von Umsatz, Molmassen und Polydispersitäten sind zu analysieren und mit den bestehenden Vorstellungen zur SFRP zu vergleichen.

N-Oxyl kontrollierte Pfropfcopolymerisationen sollen durch den Einsatz von alkoxyaminfunktionalisierten Rückgratpolymeren durchgeführt werden. Die entsprechenden Rückgratpolymere sind zu synthetisieren und zur Pfropfung in Styrol einzusetzen. Die erhaltenen Produkte sind bezüglich der erhaltenen Umsätze, Molmassen und Polydispersitäten zu analysieren. Die strukturellen Eigenschaften der Pfropfprodukte sowie die erhaltenen Nebenprodukte und -reaktionen sind zu untersuchen. Weiterhin sollen die Synthesepotenziale der SFRP auf die Pfropfpolymerisation angewendet werden. Insbesondere sind die Kombinationen verschiedener Monomere in Stammpolymer und Seitenketten sowie die Verlängerung der Seitenketten durch Blockcopolymerisationen zu untersuchen.

Die erhaltenen Ergebnisse sollen mit den in der Literatur bekannten Verfahren zur N-Oxyl kontrollierten radikalischen Synthese von Polymeren komplexer Architekturen verglichen werden.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Radikalische Polymerisation

#### 2.1.1 Elementarreaktionen der Homopolymerisation

Die radikalische Polymerisation wird durch folgende Elementarreaktionen und kinetische Gleichungen beschrieben: <sup>2</sup>

1. Initiatorzerfall:  $I_2 \Rightarrow 2 I^*$
2. Startreaktion:  $I^* + M \Rightarrow IM^*$
3. Wachstumsreaktion:  $P_n^* + M \Rightarrow P_{n+1}^*$
4. Abbruchreaktionen
  - a) Kombination:  $P_n^* + P_m^* \Rightarrow P_{n+m}$
  - b) Disproportionierung:  $P_n^* + P_m^* \Rightarrow P_n^- + P_m^-$

$$\text{Initiatorzerfall:} \quad R_d = -\frac{d[I_2]}{dt} = k_d[I_2] \quad (1)$$

$$\text{Startreaktion:} \quad R_{st} = \frac{d[IM\cdot]}{dt} = k_{st}[I\cdot][M] = 2fk_d[I_2] \quad (2)$$

$$\text{Wachstumsreaktion:} \quad R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[P\cdot][M] \quad (3)$$

$$\text{Abbruchreaktion:} \quad R_t = -\frac{d[P\cdot]}{dt} = k_t[P\cdot]^2 \quad (4)$$

$$\text{Bruttogeschwindigkeit:} \quad v_{br} = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M]\sqrt{\frac{2fk_d[I_2]}{k_t}} \quad (5)$$

$I_2$  bimolekular zerfallender Initiator,  $I^*$  Initiatorradikal,  $M$  Monomer,  $P_x^*$  Polymerradikale,  $P_n^-$  terminal ungesättigtes totes Polymer,  $P_m^-$  gesättigtes totes Polymer,  $f$  Radikalausbeutefaktor,  $k_d$ ,  $k_p$ ,  $k_t$  Geschwindigkeitskonstanten von Initiatorzerfall, Wachstums- und Abbruchreaktion

#### 2.1.2 Copolymerisation

##### Zusammensetzung von Copolymeren

Der Verlauf der radikalischen Copolymerisation zweier Monomere A und B wird durch die Mayo-Lewis-Gleichung beschrieben.<sup>2</sup> Sie gibt die momentan gebildete Copolymerzusammensetzung als Funktion der momentanen Zusammensetzung des Monomergemisches an.

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{1 + r_A \left( \frac{[A]}{[B]} \right)}{1 + r_B \left( \frac{[B]}{[A]} \right)} \quad r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad (6, 7, 8)$$

$x_A, x_B$	Molenbrüche der Monomere im Copolymer
$r_A, r_B$	Copolymerisationsparameter
$[A], [B]$	Konzentrationen der Monomere im Ausgangsgemisch
$k_{AA}, k_{BB}$	Geschwindigkeitskonstanten der Homowachstumsschritte
$k_{AB}, k_{BA}$	Geschwindigkeitskonstanten der Kreuzwachstumsschritte

## Glastemperaturen

Die Glastemperaturen statistischer Copolymere variieren in den meisten Fällen kontinuierlich mit dem Molenbruch der Comonomere.<sup>2</sup> Die Couchman-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Glastemperatur von der Zusammensetzung des Copolymers. Durch die Berücksichtigung der spezifischen Wärmekapazitäten kann sie auch konkave und konvexe Abhängigkeiten beschreiben.

$$\ln T_g = \frac{k w_A \ln T_{g,A} + w_B \ln T_{g,B}}{k w_A + w_B} \quad k = \frac{\Delta c_{p,A}}{\Delta c_{p,B}} \quad (9)$$

Für  $k = 1$  und geringe Unterschiede der Glastemperaturen der jeweiligen Homopolymere vereinfacht sie sich zur Fox-Gleichung:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{g,A}} + \frac{w_B}{T_{g,B}} \quad (10)$$

$T_g$  Glastemperatur in Kelvin,  $w$  Massenbrüche der Comonomere,  $\Delta c_p$  Änderung der spezifischen Wärmekapazität beim Glasübergang

## 2.2 Kontrollierte radikalische Polymerisation

### 2.2.1 Übersicht

Es haben sich drei verschiedene Verfahren zur kontrollierten radikalischen Polymerisation etabliert. Bei allen drei Methoden wird das Wachstum der aktiven Ketten durch Wechselwirkung mit niedermolekularen Reagenzien in Aktivierungs- / Deaktivierungszyklen moderiert. Es stehen reversibel terminierte („schlafende“) Ketten mit aktiven, freien Ketten im Gleichgewicht.

Bei der ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization), die 1995 von Matyjaszewski vorgestellt wurde, werden Halogenatome von Metallhalogenidkomplexen auf das Polymerradikal und zurück übertragen.<sup>3,4</sup> Im Falle von RAFT (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) werden Dithioester und ähnliche Schwefelverbindungen eingesetzt, die das Kettenwachstum durch Übertragungsreaktionen kontrollieren. Das Verfahren wurde 1998 von Rizzardo, Moad, Le und Thang publiziert.<sup>5,6,7</sup> Die N-Oxyl kontrollierte Polymerisation oder SFRP (Stable Free Radical Polymerization) bedient sich stabiler Nitroxidradikale, die mit den Polymerradikalen in einem Dissoziationsgleichgewicht stehen. Eine erste Beschreibung wurde 1985 von Solomon und Rizzardo<sup>8</sup> vorgenommen. Der aktuelle Stand der Forschung wurde in Review-Artikeln von Hawker et al.<sup>9</sup> und Matyjaszewski et al.<sup>1</sup> veröffentlicht. Nachfolgende Betrachtungen beschränken sich auf dieses Verfahren. Es zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus:

### Terminierungsgleichgewicht

Zu den Elementarreaktionen der radikalischen Polymerisation kommt das Terminierungsgleichgewicht hinzu:

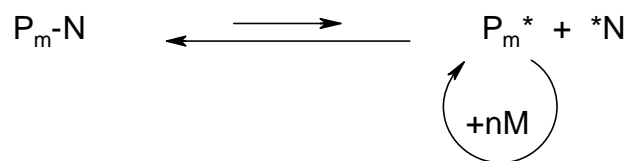


Abb. 1: Terminierungsgleichgewicht;  $P_m-N$  reversibel terminierte Polymerkette,  $P_m^*$  freies Polymerradikal,  ${}^*N$  freies Terminorradikal, N-Oxyl

Dieses Gleichgewicht liegt weit auf der deaktivierten Seite ( $K = 2,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}^{10}$ ), es liegt also nur ein sehr geringer Anteil der Ketten in dissoziierter Form vor.

Als stabile Radikale  $N^*$  kommen in der N-Oxyl kontrollierten Polymerisation meist alicyclisch substituierte Nitroxide wie TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl) und seine Derivate zum Einsatz. In jüngerer Zeit wurde durch den Einsatz von N-Oxylen mit Protonen in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff die Vielfalt polymerisierbarer Monomere deutlich erhöht und die erforderliche Reaktionstemperatur auf unter  $100^\circ\text{C}$  gesenkt.<sup>11</sup> Die entscheidende Eigenschaft der Terminatoren ist, dass sie mit Polymerradikalen kombinieren, aber keine Polymerisation initiieren können.

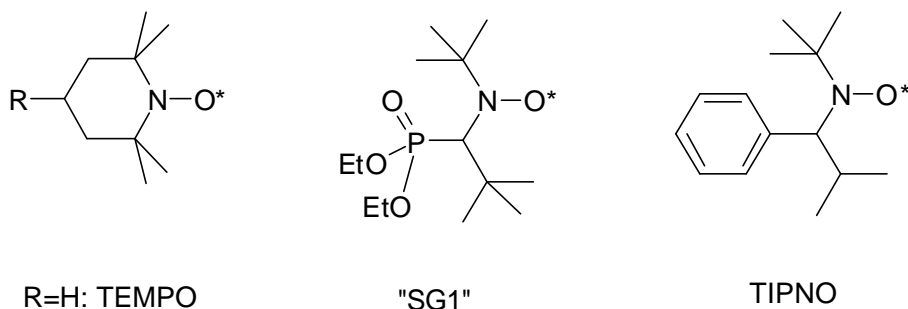


Abb. 2: N-Oxyle; TEMPO-Derivate mit  $R = -H, -OH, =O, -NH_2, -CONH_2$ ; phosphoniertes N-Oxyl SG1; TIPNO = 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxid

Folgende Eigenschaften unterscheiden die N-Oxyl kontrollierte von der radikalischen Polymerisation:

- Der Kettenstart erfolgt gleichzeitig.
- Die Molmassen steigen linear mit dem Umsatz an.
- Die Wahrscheinlichkeit von irreversiblen Abbruchreaktionen ist drastisch reduziert. Die Lebensdauer der Kette verlängert sich über den Polymerisationszeitraum hinaus.
- Während der Polymerisation werden Radikale nur durch thermische Initiierung oder ggf. durch zugesetzte Initiatoren (DCP) erzeugt.
- Die Polydispersität unterschreitet den theoretischen Minimalwert einer radikalischen Polymerisation von 1,5.<sup>12</sup>
- Die erhaltenen Polymere tragen das N-Oxyl als Endfunktionalität und können als Makroinitiatoren für Blockcopolymerisationen eingesetzt werden.
- Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Konzentration des unimolekularen Initiators bzw. des Terminators.<sup>13</sup>

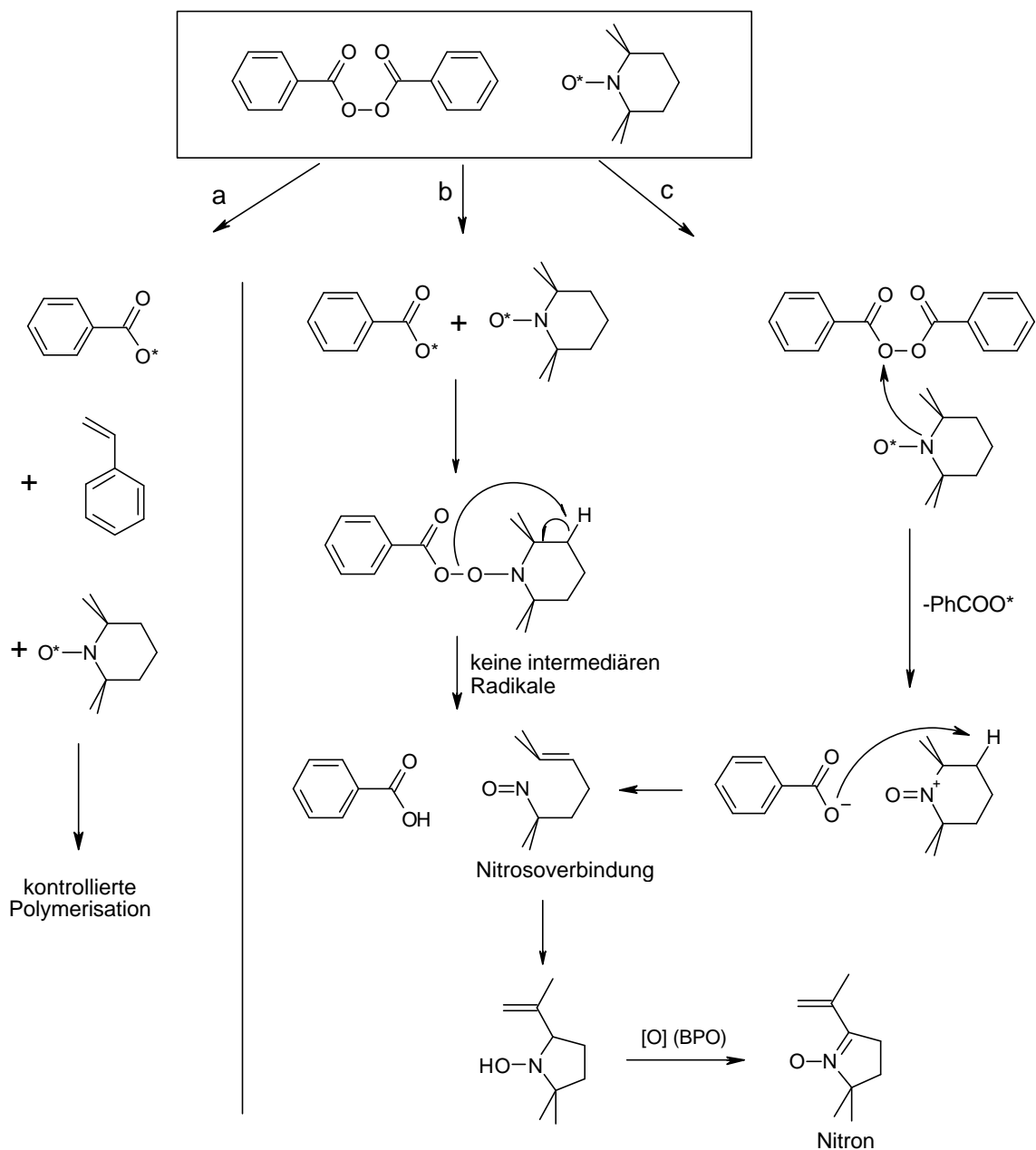
$$v_{br} = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M]\sqrt{\frac{R_{St,therm}}{k_t}} \quad (11)$$

$$v_{br} \neq f([MI]) \quad (12)$$

$v_{br}$  Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation,  $[M]$  Monomerkonzentration,  $k_p$  Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion,  $R_{St,therm}$  Geschwindigkeit der thermischen Selbstinitiierung,  $k_t$  Geschwindigkeitskonstante der irreversiblen Terminierung,  $[MI]$  Konzentration des Makroinitiators bzw. Alkoxyamins

## 2.2.2 Induzierter Zerfall von Dibenzoylperoxid

Dibenzoylperoxid unterliegt einem durch Amine induzierten Zerfall. Die Induktion beruht auf der Wechselwirkung von BPO mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und wurde von Moad et al.<sup>14</sup> auch für das System BPO / TEMPO beobachtet. Der primäre Effekt ist ein beschleunigter Abbau von BPO und eine geringere Radikalausbeute durch die Bildung ionischer Intermediate. Die Reaktionsmechanismen sind in Abb. 3 zusammengestellt. Die Reaktionen b) und c) stellen die Grenzmechanismen des induzierten Zerfalls dar.

Abb. 3: Induzierter Zerfall von BPO und TEMPO<sup>14</sup>

- a) Beim idealen Verlauf einer SFRP erfolgt eine homolytische Spaltung von BPO. Die gebildeten Radikale reagieren mit dem Monomer.
- b) Die aus BPO gebildeten Benzoyloxyradikale kombinieren zunächst mit TEMPO, das Addukt zerfällt ohne Bildung von Radikalen zu Benzoesäure und einer instabilen aliphatischen Nitrosoverbindung, die zu einem cyclischen Hydroxylamin weiterreagiert, welches (zum Beispiel durch das anwesende BPO) zum Nitron oxidiert wird
- c) TEMPO greift direkt am BPO an, welches unter Freisetzung eines Benzoyloxyradikals und eines Benzoatanions reagiert. Die Reaktion verläuft im Folgenden wie unter (b).

Es ist zu beachten, dass neben der verringerten Ausbeute an Benzoyloxyradikalen auch TEMPO-Moleküle zerstört werden. Die Reaktionen wurden bei 60 °C in Styrol mit 5 – 50 mM TEMPO und 2 – 20 mM BPO durchgeführt. Unter den Bedingungen einer kontrollierten radikalischen Polymerisation konnten die Zerfallsprodukte (Benzoesäure, Nitrone) nicht nachgewiesen werden.

### 2.2.3 Molmassenentwicklung

Bei lebenden Polymerisationen steigt auf Grund des gleichzeitigen Kettenwachstums die Molmasse mit dem Umsatz linear an. Da sich das Monomer auf alle wachsenden Ketten aufteilt, hängt die erreichte Molmasse weiterhin von der Konzentration der Polymerketten ab.

Unter der Randbedingung, dass keine thermische Initiierung und kein Kettenabbruch auftreten, die die Kettenkonzentration beeinflussen würden, kann bei gegebenem Umsatz und bekannter Initiatorkonzentration die theoretische Molmasse  $M_{n,theo}$  berechnet werden. Für einen Makroinitiatorversuch gilt:

$$M_{n,theo} = \frac{0,01 \cdot U \cdot [M]_0 \cdot M_M}{[MI]_0} + M_{n,MI} \quad (13)$$

*U Umsatz in %,  $[M]_0$  Monomerkonzentration am Anfang,  $M_M$  Molmasse des Monomeren,  $[MI]_0$  Konzentration des Makroinitiators,  $M_{n,MI}$  zahlenmittlere Molmasse des eingesetzten Makroinitiators*

## 2.2.4 Einfluss von Säuren

Ein wesentlicher Störfaktor der SFRP ist die Reaktion von TEMPO und seinen Derivaten mit Protonensäuren. Rozantsev und Sholle<sup>15</sup> formulierten ein Kationradikal als Produkt einer reversiblen Protonierung (Abb. 4).

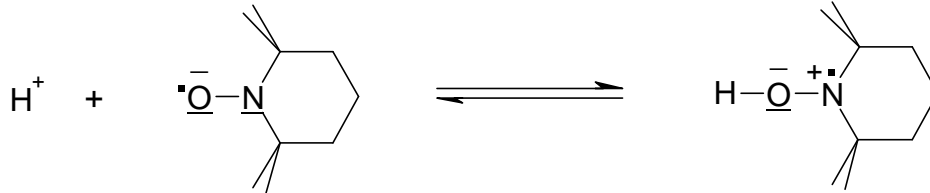


Abb. 4: Protonierung von TEMPO nach Rozantsev und Sholle<sup>15</sup>

Malatesta und Ingold<sup>16</sup> bestätigten durch ESR-Messungen die Existenz dieses Gleichgewichts für TEMPO in Schwefelsäure und in Trifluoressigsäure.

Vesterinen et al.<sup>17</sup> führten bei 70 °C eine radikalische Polymerisation in Gegenwart eines N-Oxyls und eines Monomers mit Sulfonsäuregruppe durch und belegten damit die Deaktivierung von TEMPO in der SFRP durch Säuren.

Buzanowski et al.<sup>18</sup> untersuchten den Einfluss verschiedener Säuren auf die thermische Initiierung von Styrol. Es wurde eine Reduzierung der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet, die mit der Protonierung des Diels-Alder-Dimers unter Bildung eines stabilen Aromaten begründet wurde. Dieser Effekt wurde mit steigender Säurekonzentration stärker und trat nur bei Säuren mit einem  $pK_a < 2,5$  auf (z.B. Camphersulfonsäure und Phenylsulfonsäure).

## 2.2.5 N-Oxyl kontrollierte Polymerisation von Acrylaten

Die Acrylate haben gegenüber Styrol sehr hohe Wachstumskonstanten  $k_p$ . Auch im Vergleich mit den Methacrylaten, die im Zusammenhang mit der N-Oxyl kontrollierten Polymerisation intensiv untersucht wurden, zeigen sie noch um zwei Zehnerpotenzen höhere  $k_p$ -Werte (Tab. 1).

In der N-Oxyl kontrollierten Polymerisation verursachen sowohl Acrylate als auch Methacrylate Schwierigkeiten durch die geringe Selbstinitiierung sowie durch Nebenreaktionen mit dem Terminator. Dabei ist insbesondere der Abbruch durch Disproportionierung des Polymerradikals mit dem N-Oxyl zu berücksichtigen, der zu einem Verlust an Polymerradikalen führt (Abb. 5).

Goto und Fukuda<sup>19</sup> untersuchten diese Reaktion für *tert*-Butylacrylat. Die analoge Reaktion wurde von Burguière et al.<sup>20</sup> für *n*-Butylmethacrylat beschrieben. Weiterhin wurde dem entstehenden Hydroxylamin eine retardierende Wirkung durch Rückübertragung des Wasserstoffatoms auf ein Polymer-

radikal zugeschrieben.<sup>21</sup> Dabei wird ein weiteres Polymerradikal terminiert, außerdem kommt es zu einer TEMPO-Anreicherung. Butz<sup>22</sup> hat dementsprechend bei der N-Oxyl kontrollierten Copolymerisation von Styrol und BuMA eine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit mit zunehmender BuMA-Konzentration beobachtet, während im gleichen System ohne Nitroxid die Geschwindigkeit ansteigt (Abb. 6).

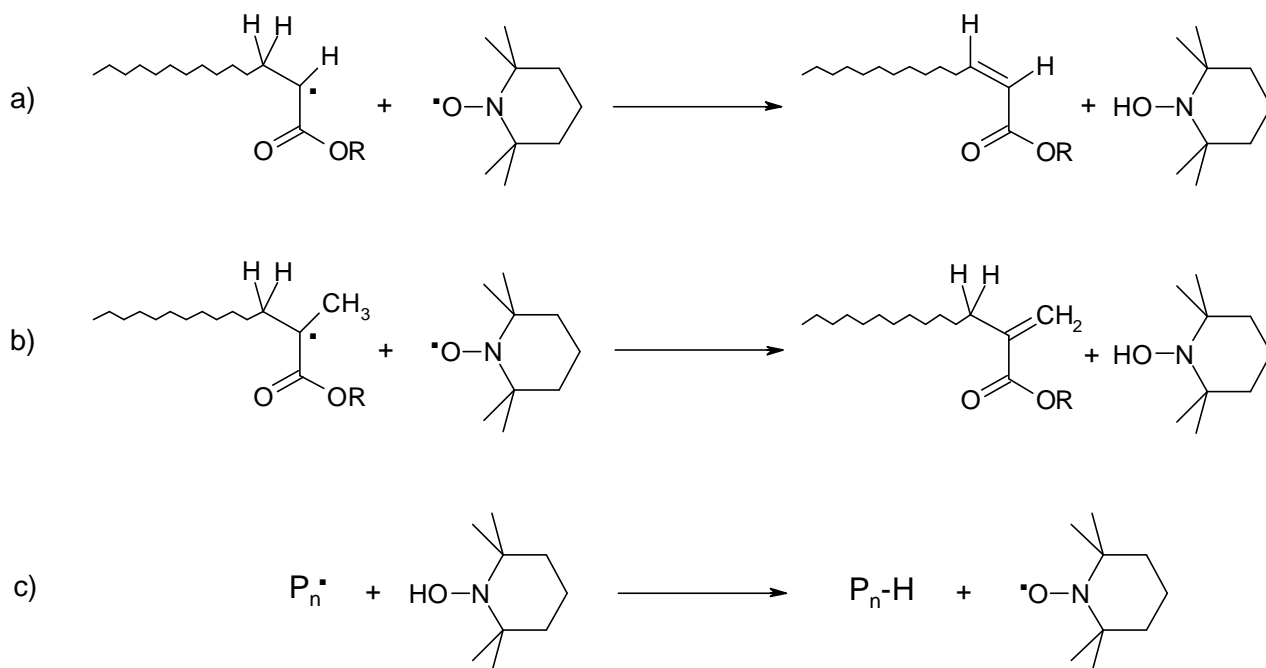


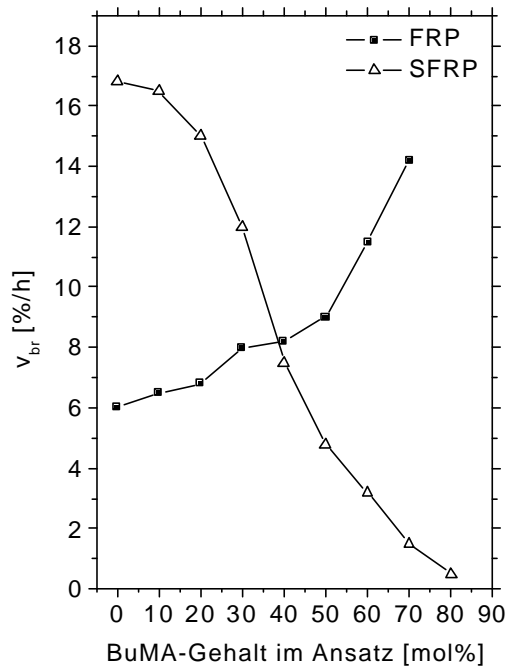
Abb. 5: Abbruchreaktionen von Acrylaten (a) und Methacrylaten (b) durch Disproportionierung mit TEMPO unter Bildung von terminal ungesättigten Polymerketten und Hydroxylamin; Regeneration des Terminators durch Übertragung von Wasserstoff auf eine wachsende Polymerkette (c)



Monomer	$k_p$ [Lmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
BuA	27700
MA	20500
BuMA	857
MMA	664
Styrol	237

Tab. 1: Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktion ausgewählter Monomere, Bestimmung nach der PLP-SEC-Methode bei 50 °C <sup>23</sup>

Abb. 6: Geschwindigkeit der klassischen und kontrollierten radikalischen Copolymerisation von S und BuMA nach Butz<sup>22</sup>



### 2.2.6 Polymere Nitroxide

In der N-Oxyl kontrollierten Polymerisation ist der Terminator im Allgemeinen ein kleines, sehr mobiles Molekül, welches im Terminierungsgleichgewicht das Wachstum der sehr viel größeren, trägen Polymerketten steuert. Für diese Terminierungsreaktion wurde von Fukuda et al.<sup>24</sup> als notwendige Bedingung postuliert, dass sie schnell gegenüber der Wachstumsreaktion verlaufen müsse. Weiterhin wurde durch Austauschversuche mit markierten Terminatoren<sup>25</sup> bewiesen, dass ein diskretes Terminatormolekül nicht einer einzigen Polymerkette zugeordnet werden kann. Kommt es zu einer Dissoziation der Terminatorbindung, kann der frei gewordene Terminator im Anschluss mit einer anderen Kette rekombinieren und deren Wachstum kontrollieren.

Es ist daher anzunehmen, dass eine gewisse Mobilität des N-Oxyls für eine erfolgreiche kontrollierte Polymerisation notwendig ist. Insbesondere eine Anbindung des Terminators an eine polymere Matrix könnte dessen Wirksamkeit einschränken.

In engem Zusammenhang damit steht die Frage, ob es möglich ist, von einem multifunktionellen Terminator, also von einem Molekül mit mehreren N-Oxyl-Gruppen, das Wachstum mehrerer Polymerketten simultan kontrollieren zu lassen.

Da sich bei einer N-Oxyl kontrollierten Polymerisation statistisch fast alle Ketten im terminierten Zustand befinden, kann davon ausgegangen werden, dass sich bei einem multifunktionellen Terminator an nahezu jedem N-Oxyl eine schlafende Kette befindet. Damit ist auch plausibel, dass sich zum Zeitpunkt der Dissoziation einer der beteiligten Ketten die anderen Ketten mit noch höherer Wahrscheinlichkeit im terminierten Zustand befinden. Das aktuell dissoziierte N-Oxyl trägt also einen „polymeren Rest“.

Der Fall der simultanen Dissoziation mehrerer N-Oxyle eines multifunktionellen Terminators ist zwar wenig wahrscheinlich, aber besonders bei einer Funktionalisierung höheren Grades nicht auszuschließen. Bei einer solchen Konstellation ergibt sich eine räumliche Nähe bzw. lokale Konzentration der freien Polymerradikale, wie sie bei einer Polymerisation mit einem einfachen Terminator nicht zu erwarten ist. Folglich werden die Reaktionen der aktiven Kettenenden untereinander – namentlich Abbruchreaktionen durch Rekombination und Disproportionierung – begünstigt.

Huang et al.<sup>26</sup> untersuchten die radikalische Polymerisation unter Kontrolle von Binitroxiden (Abb. 7). Es wurde nachgewiesen, dass diese Binitroxide in der Lage sind, simultan an jeder der beiden Funktionalitäten das Wachstum von Polymerketten zu kontrollieren. Es zeigten sich aber besonders bei hohen Umsätzen deutliche Abweichungen vom Verhalten der Monoterminatoren.

Die Polydispersitäten erhöhten sich im Reaktionsverlauf und erreichten Werte über 1,5. Die Molmassen waren ca. 25 % niedriger als die theoretischen Werte und zeigten bimodale Verteilungen. In Spaltversuchen sanken die Molmassen und Polydispersitäten und die Verteilungen wurden monomodal.

Im Terminierungsgleichgewicht stehen sich hier zunächst nur polymere Spezies gegenüber (Abb. 7, Reaktion a), die Dissoziation erfolgt an einem der beiden N-Oxyle in der Mitte der Polymerkette. Die gleichzeitige Dissoziation beider N-Oxyle war vernachlässigbar. Das Biradikal  $^*NN^*$  konnte nicht nachgewiesen werden. Die Abbruchreaktionen (b und c) führten in diesem Fall zur Bildung eines ungesättigten Polymers und einer Polymerkette, die durch ein niedermolekulares N-Oxyl terminiert ist (PNNH). Diese Kette kann wiederum an der intakt gebliebenen Terminatorbindung dissoziieren (d).

Für das erste Gleichgewicht (a) wurden Konstanten bestimmt, die sich deutlich von den Werten für die Dissoziation des PS-TEMPO-Adduktes unterschieden. Für  $k_c$  wurde ein Wert von  $4,6 \cdot 10^6 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$  gegenüber  $1,2 \cdot 10^8 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$  bestimmt. Die Gleichgewichtskonstante lag bei  $K = 3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$  (PS-TEMPO:

$2,1 \cdot 10^{-11}$  mol/L). Diese Verhältnisse wurden mit der sterischen Hinderung der Kombination zweier Polymerradikale begründet.

Mit fortschreitender Reaktion kam es zur vermehrten Bildung von einseitig abgebrochenen Ketten PNNH und damit zu einem verstärkten Einfluss von Gleichgewicht (d), welches in seiner Kinetik wieder der Dissoziation von PS-TEMPO entspricht. Es kam damit im Verlauf der Polymerisation zu einer Verschiebung des (über alle beteiligten Radikale bestimmten) Gleichgewichts.

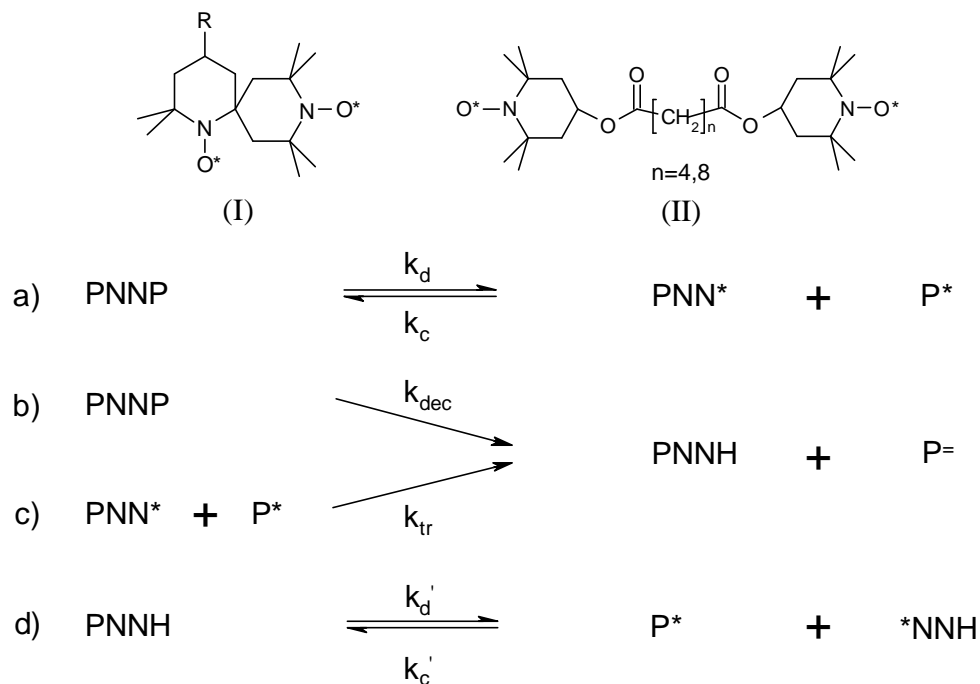


Abb. 7: SFRP mit Binitroxiden nach Huang et al.<sup>26</sup>; PNNP Polymerkette mit zentraler Binitroxidgruppe, PNN\* einseitig dissoziierte Kette, PNNH einseitig zum Hydroxylamin umgesetzte Kette, P= ungesättigtes Polymer; die kinetischen Untersuchungen wurden mit (I) vorgenommen

Die Konstanten der Abbruchreaktionen (b, c) wurden ebenfalls bestimmt. Es wurde eine Erhöhung von  $k_{\text{dec}}$  von  $8,4 \cdot 10^{-6}$  auf  $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  beobachtet,  $k_{\text{tr}}$  zeigte einen leichten Abfall von  $4 \cdot 10^5$  auf  $1,3 \cdot 10^5 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ .

Hua et al.<sup>27</sup> stellten Polymere mit TEMPO-Funktionalitäten entlang der Kette her und setzten diese zur Pfropfcopolymerisation ein (s. Kap. 2.3.4). Das Terminierungsgleichgewicht findet hier ausschließlich zwischen Polymerketten statt. Es wurden relativ eng verteilte Pfropfpolymere ( $Pd = 1,5 - 1,7$ ) mit geringen Homopolymeranteilen erhalten. Die Molmassenverteilungen waren meist monomodal und zeigten nur in wenigen Fällen Schultern auf Grund von Homopolymeranteilen. Die guten Ergebnisse dieser Polymerisation im Vergleich mit den Binitroxidpolymerisationen lassen vermuten, dass die räumliche Trennung

der N-Oxyle entlang des Rückgrates (Abstand ca. 30 Monomereinheiten) die Abbruchreaktionen reduziert und damit einen positiven Effekt auf den Reaktionsverlauf hat.

### **2.3 Pfropfcopolymerisation**

#### 2.3.1 Übersicht

Pfropfcopolymere setzen sich aus einer Hauptkette sowie polymeren Seitenketten zusammen. Die Hauptkette wird auch als Pfropfgrundlage, Rückgrat- oder Stammpolymer bzw. als Backbone bezeichnet; die Seitenketten als Pfropfzweige bzw. -äste. Pfropfcopolymere werden meist auf radikalischem Weg hergestellt, es sind aber auch ionische Verfahren sowie Kondensations- und Ringöffnungspolymerisationen zur Darstellung der Pfropfäste bekannt.<sup>28,29</sup>

Pfropfungen werden durchgeführt, um Eigenschaftsprofile von Polymeren zu modifizieren. So werden z.B. die Kompatibilität mit anderen Polymeren verbessert, Wasserfestigkeit, Wasseraufnahmevermögen oder Anfärbbarkeit erhöht, das Griffverhalten verändert oder Ionenaustauscherfähigkeiten vermittelt.

Folgende Beispiele zeigen, dass Pfropfcopolymere vielfältige Anwendungen insbesondere für Produkte mit einer hohen Wertschöpfung und sehr spezifischen Eigenschaften finden.<sup>2, 28, 30</sup>

Die prominenteste Anwendung sind die ABS-Kunststoffe. Die hochwertigen Konstruktionswerkstoffe, die sich durch hohe Schlagzähigkeit, Wärmeformbeständigkeit und chemische Resistenz auszeichnen, werden durch Pfropfcopolymerisation von Acrylnitril und Styrol auf eine dispergierte Phase von Polybutadien hergestellt.

Polyarylether zeichnen sich durch niedrige Dichte und hohe Härte aus. Ihre relativ hohe Oxidationsempfindlichkeit wird durch Pfropfcopolymerisation mit Styrol herabgesetzt.

Kammpolymere aus ionischen Pfropfgrundlagen (Salze von MSA-Copolymeren) und hydrophoben Seitenketten (C<sub>4-10</sub>-Alkylketten) werden als polymere Tenside eingesetzt.

Cellulose und Stärke als preiswerte Massenprodukte können durch Pfropfverfahren derivatisiert werden. Damit wird eine Vielfalt von löslichen und unlöslichen Verbindungen zugänglich. Besonders zu erwähnen sind hier Cellulose-Ionenaustauscher (mit Acrylsäure und Acrylaten), bakterizid ausgerüstete bzw.

wollartig modifizierte Cellulosefasern (Acrylsäure, Acrylnitril) sowie Superabsorber, die außer durch vernetzte Acrylsäurepolymere auch über Pfropfpolymeren aus Stärke, Acrylamid und Acrylsäure zugänglich sind.

Weiterhin werden in der Forschung hoch definierte Polymere verschiedenster Strukturen zu Kalibrierungszwecken und zur Untersuchung von Struktureigenschaftsbeziehungen benötigt. Hierbei kommen z.B. anionische Polymerisationen zum Einsatz.

### 2.3.2 Synthesewege zu Pfropfpolymeren

Die Darstellungsmethoden für Pfropfpolymeren lassen sich in drei Kategorien unterteilen.<sup>1,2</sup>

#### 1. Pfropfung vom Rückgratpolymer (engl.: grafting from)

Bei diesem Verfahren wird eine Radikalstelle auf dem Rückgratpolymer erzeugt, die die Pfropfpolymerisation auslöst. Die Radikalfunktion entsteht im Allgemeinen durch Kettenübertragung, indem ein Polymer- oder Initiatorradikal ein Wasserstoff- oder Halogenradikal aus dem Rückgrat abstrahiert.<sup>31</sup> Bei Rückgratpolymeren, die Doppelbindungen enthalten (z.B. 1,2-verknüpfte Einheiten in Polybutadien), ist auch eine Addition möglich.<sup>29</sup>

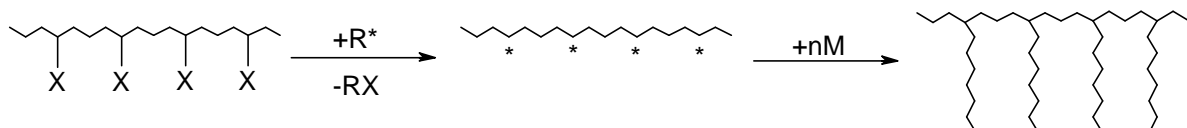


Abb. 8: Pfropfung zum Rückgratpolymer

Darüber hinaus existieren Verfahren, bei denen über spezielle Funktionalitäten ohne die Wechselwirkung mit einer simultan ablaufenden Homopolymerisation Radikale auf dem Rückgratpolymer erzeugt werden. Solche Funktionalitäten können Peroxide<sup>32,33</sup> oder andere bimolekular zerfallende Initiatoren sein. Durch Redoxreaktionen mit  $Ce^{4+}$  wurde Cellulose unter Radikalbildung selektiv oxidiert.<sup>29,30</sup> Zur Pfropfung von FEP- und ETFE-Membranen wurden Polymerradikale direkt durch  $\beta$ -Strahlung generiert.<sup>34</sup> Die kontrollierten radikalischen Polymerisationen haben weitere Möglichkeiten der Funktionalisierung eröffnet (s. Kap. 2.3.4).

## 2. Pfropfung zum Rückgratpolymer (engl.: grafting onto)

Ist es nicht möglich, eine initiiierende Radikalstelle auf dem Rückgratpolymer zu erzeugen, kann auch ein direkter Angriff eines wachsenden Polymerradikals erfolgen, welches sich dann an die Rückgratkette addiert. Für diesen Mechanismus sind oft drastische Bedingungen notwendig, die als Nebenreaktion einen Kettenabbau bewirken. Weiterhin muss mit Pfropfungen höheren Grades durch Angriff von Polymerradikalen auf bereits gebildete Seitenketten gerechnet werden.<sup>2</sup>

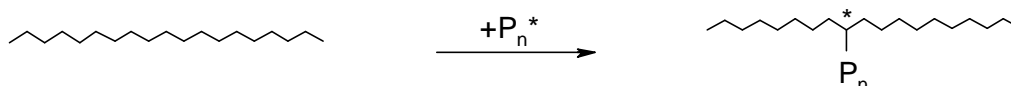


Abb. 9: Pfropfung zum Rückgratpolymer

In diese Kategorie ordnen sich trotz grundlegender mechanistischer Unterschiede auch diejenigen Pfropfreaktionen ein, bei denen sowohl Rückgrat als auch Seitenketten bereits zu Beginn der Pfropfung in polymerer Form vorliegen. Es handelt sich hierbei um Kupplungsreaktionen, bei denen ein mehrfach funktionalisiertes Rückgrat und Seitenketten mit komplementär funktionalisierten Kettenenden zum Einsatz kommen. Bei diesen Reaktionen werden die Polymerisationen der linearen Komponenten vom eigentlichen Pfropfschritt getrennt, was eine Bestimmung der Molmassen der Komponenten vor der Pfropfung ermöglicht. Der Erfolg dieser Reaktionen wird maßgeblich durch die thermodynamischen Verhältnisse der Kupplungsreaktion sowie durch die Molmassen der Komponenten und damit der Zugänglichkeit der Funktionalitäten bestimmt.<sup>1</sup>

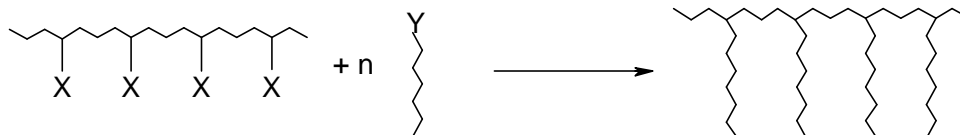


Abb. 10: Pfropfung durch Kupplungsreaktionen

## 3. Additions-pfropfung (engl.: grafting through)

Bei der Additions-pfropfung werden im Gegensatz zu den vorausgegangenen Verfahren nicht das Rückgratpolymer, sondern die späteren Seitenketten vorgelegt und anschließend das Rückgrat polymerisiert. Es kommen hierbei Polymere mit einer endständigen polymerisierbaren Funktionalität zum Ein-

satz. Diese sog. Makromonomere können homopolymerisiert<sup>35</sup> oder mit niedermolekularen Monomeren copolymerisiert<sup>36</sup> werden. Insbesondere bei der Homopolymerisation können hier sehr hohe Pfropfzweigdichten erreicht werden („polymer brushes“).

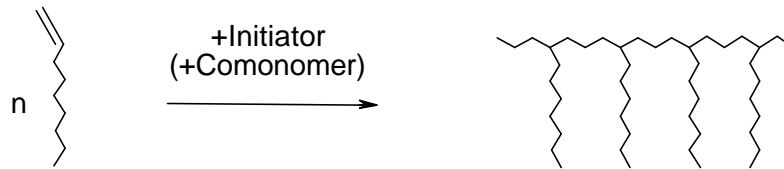


Abb. 11: Additionsprofropfung von Makromonomeren

### 2.3.3 Nebenreaktionen und Produkteigenschaften

Bei Pfropfreaktionen wird im üblichen Fall nicht ausschließlich das gewünschte Pfropfpolymer gebildet. Eine Reihe von möglichen Nebenprodukten, die je nach Verfahren in sehr unterschiedlichem Ausmaß auftreten, muss in Betracht gezogen werden.

#### 1. Bildung von Homopolymer

Die konkurrierende Homopolymerisation ist der bedeutendste Störfaktor bei den in der Praxis durchgeführten Pfropfpolymerisationen.<sup>30</sup> In vielen Fällen ist die Homopolymerisation die eigentliche Hauptreaktion. Solche Verfahren können aus ökonomischen Gesichtspunkten und unter Berücksichtigung der Anwendungsgebiete der Produkte trotzdem ihre Existenzberechtigung haben. Ein Beispiel sind Klebstoffe auf Basis von PMMA gepfropftem Polychloropren, bei denen im statistischen Mittel nur ca. ein Pfropfzweig je Rückgrat gefunden wird. Die wenigen Pfropfäste wirken hierbei als Kompatibilitätsvermittler in einem Blend der beiden Homopolymere, der ohne Pfropfung den Anforderungen nicht gerecht werden würde.<sup>37</sup> Bei schlagzähmodifiziertem Polystyrol liegen Homopolymerdomänen vor, die ihre Adhäsionskräfte zum dispergierten Elastomer durch gepfropfte Ketten, also eine kovalente Verbindung der beiden Phasen erhalten.<sup>29</sup>

Allgemein bietet die *Pfropfung vom Rückgrat* das größte Potenzial für Produkte mit geringen Homopolymeranteilen. Durch die gezielte Einführung von initiierenden Funktionalitäten in die Pfropfgrundlage kann der Anteil ungepfropfter Rückgratketten und freier Seitenketten deutlich reduziert bzw. eliminiert werden.<sup>30</sup> Handelt es sich bei diesen Funktionalitäten um bimolekular zerfallende Initiatoren, ist zu berücksichtigen, dass zu jedem Radikal, das einen

Pfropfschritt auslöst auch ein Gegenradikal entsteht, das eine Homopolymerisation bewirkt.<sup>32</sup>

Noch besser geeignet sind deshalb die Verfahren, die ohne initiiierendes Gegenradikal auskommen, wie zum Beispiel lebende (ionische oder radikalische) Polymerisationen oder die Pfropfung auf Polymerfolien, die durch Bestrahlung selbst in freie Radikale umgesetzt werden.<sup>34</sup>

Die Pfropfungen durch Makromonomere und Kupplungsreaktionen müssen zu sehr hohen Umsätzen geführt werden, um den Homopolymeranteil zu senken. Dazu sind eine gute Zugänglichkeit (kurze Ketten) und hohe Reaktivität der Funktionalitäten notwendig.

### 2. Vernetzung

Vernetzungen entstehen durch zwei Mechanismen. Einerseits können wachsende Pfropfäste miteinander rekombinieren, andererseits können freie Doppelbindungen an der Pfropfgrundlage mit den wachsenden Pfropfästen anderer Rückgratketten copolymerisieren.

Je nach Anwendung ist wiederum zu entscheiden, ob eine Vernetzung störend, erwünscht oder irrelevant ist. Um gering vernetzte Produkte zu erhalten, sind die Polymerisationen von Makromonomeren<sup>38</sup> und die Pfropfungen durch Kupplungsreaktionen über komplementäre Funktionalitäten<sup>39</sup> prädestiniert. Weiterhin sind lebende Verfahren besonders geeignet, da hier keine bzw. nur wenig Rekombinationen auftreten.<sup>40</sup>

### 3. Niedermolekulare Neben- und Abbauprodukte

Thermisch anspruchsvolle Reaktionsbedingungen (*Pfropfung zum Rückgrat*) bewirken einen Abbau von Polymerketten und damit die Bildung einer Vielfalt von Nebenprodukten.<sup>2,41</sup>

### 4. Molmassenverteilung der Pfropfäste

Wird eine Pfropfreaktion vom Rückgrat gestartet, unterliegt die Verteilung der Molmassen der Seitenketten den üblichen Einflüssen einer radikalischen Polymerisation. Bei der *Pfropfung zum Rückgrat* können wachsende Polymerketten in jedem Stadium ihres Wachstums an das Rückgratpolymer addiert werden, wodurch sich die Polydispersität der Pfropfäste erhöht. Bei den Pfropfungen über Kupplungsreaktionen und über Makromonomere wird die Breite der Molmassenverteilung durch das Syntheseverfahren der Edukte bestimmt. Durch lebende Pfropfverfahren können besonders enge Verteilungen erzeugt werden.<sup>42,43</sup>



## 5. Pfropfungen höherer Ordnung

Mit Pfropfungen höherer Ordnung, also mit „Seitenketten an Seitenketten“, ist besonders beim Arbeiten unter drastischen thermischen Bedingungen zu rechnen. Es erfolgen z.B. unspezifische H-Abstraktionen an Polymerketten unter Bildung initiiierender Radikale.<sup>41</sup>

### 2.3.4 Kontrollierte Pfropfcopolymerisationen

Das bisher am häufigsten eingesetzte Verfahren zur kontrollierten radikalischen Pfropfcopolymerisation ist die ATRP. Ein wesentlicher Grund dafür ist der leichte (teils kommerzielle) Zugang zu halogenierten Monomeren und Polymeren, die direkt zur Initiierung einer Pfropfreaktion eingesetzt werden können.

Es wurden ATRP-Pfropfungen auf chlorierte<sup>44,45,46</sup> und bromierte<sup>46,47,48,49</sup> Stammpolymere, auf Oberflächen<sup>50,51</sup> und Silikat-Partikel<sup>52</sup> sowie durch Makromonomerpolymerisationen<sup>53,54</sup> publiziert.

Die RAFT-Polymerisation wurde bislang nur selten zur Pfropfung genutzt, was unter anderem daran liegt, dass die Unterdrückung der Homopolymerisation hier weniger einfach ist als bei ATRP und SFRP. Zum Start der RAFT-Polymerisation sind neben dem RAFT-Reagenz immer auch Initiatorradikale notwendig. Bei der Pfropfung eines entsprechend funktionalisierten Stammpolymers müssen diese durch den Zerfall eines niedermolekularen Starters erzeugt werden. Ein solcher Starter löst zwangsläufig auch eine Homopolymerisation aus. Zur Lösung dieses Problems wurde von Jenkins und Hudson<sup>30</sup> der Einsatz eines gemischt funktionalisierten Stammpolymers vorgeschlagen. Dieses Polymer sollte das RAFT-Reagenz enthalten sowie Funktionalitäten, die die initiierenden Radikale liefern.

Es wurden RAFT-Pfropfungen auf Oberflächen,<sup>55,56,57,58</sup> Microgelpartikel,<sup>59</sup> funktionalisiertes Polystyrol<sup>60</sup> und durch die Polymerisation von Makromonomeren<sup>61</sup> beschrieben.

Zur N-Oxyl kontrollierten Pfropfung existieren relativ wenige Publikationen, in denen allerdings sehr verschiedenartige Synthesewege gewählt wurden. Es wurden *Pfropfungen vom Rückgrat* durchgeführt, wobei Rückgratpolymere mit Alkoxyaminfunktionalitäten eingesetzt wurden. Diese Alkoxyamine wurden entweder durch die Polymerisation funktionalisierter Monomere oder durch

polymeranaloge Umsetzung eingeführt. Außerdem wurden Kammpolymere durch die Polymerisation von Makromonomeren erhalten.

Die erste Publikation über eine N-Oxyl kontrollierte Pfropfung wurde 1995 von Hawker vorgelegt.<sup>62</sup> Hierbei wurde aus Vinylbenzylchlorid ein Monomer mit einer Alkoxyaminygruppe hergestellt. Dieses wurde bei 65 °C radikalisch mit Styrol copolymerisiert. Da das Alkoxyamin bei dieser Temperatur nur zu einem äußerst geringen Anteil in dissoziierter Form vorliegt, wurde keine vorzeitige Pfropfreaktion initiiert. Vereinzelte Dissoziationsschritte würden hier zu einem verzweigten Rückgratpolymer führen. Die Linearität dieses Polymers wurde nicht untersucht.

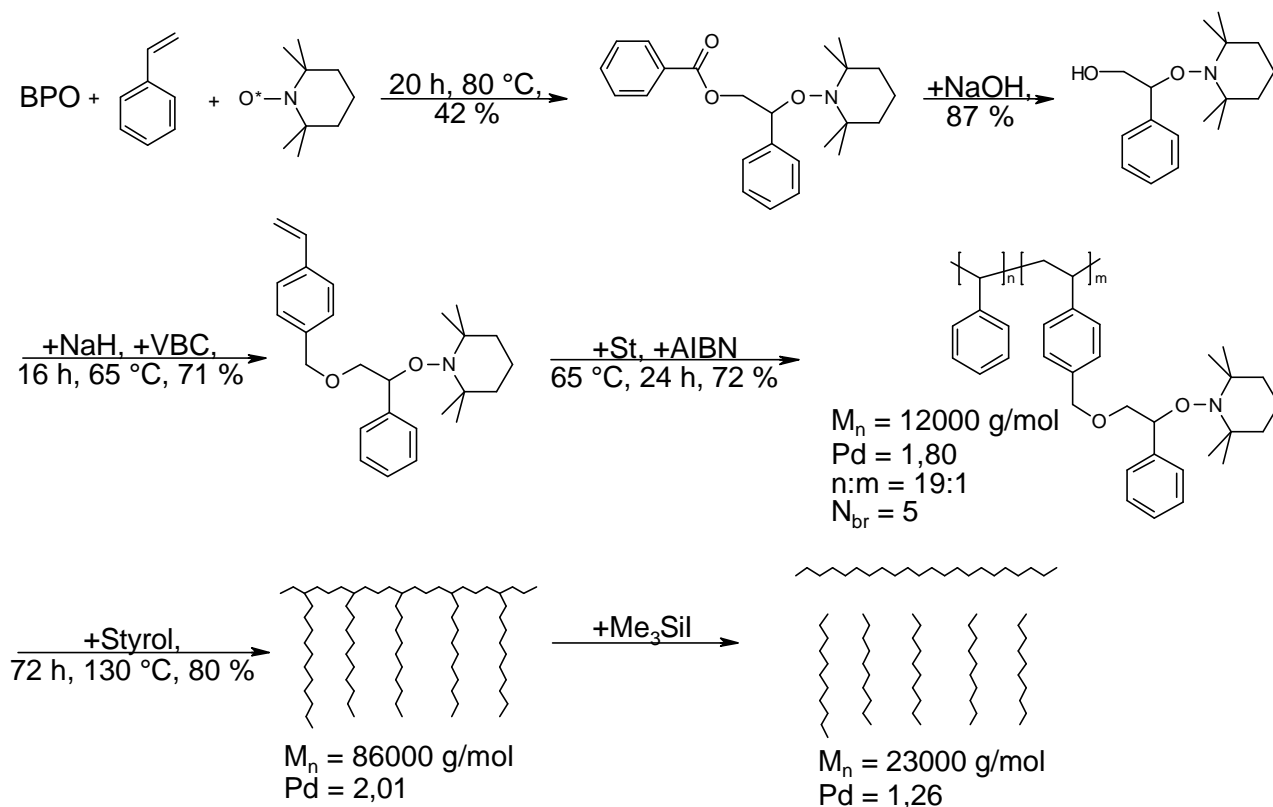


Abb. 12: N-Oxyl kontrollierte Pfropfung nach Hawker<sup>62,63</sup>

Die Pfropfung erfolgte in Styrol bei 130 °C. Anschließend wurden die Seitenketten mit Trimethylsilyliodid abgespalten und separat analysiert. Reaktionsweg und Produktdaten sind in Abb. 12 zusammengestellt. Die Molmassenverteilung des Pfropfproduktes war monomodal, es wurde kein Homopolymer detektiert. Nach der Spaltung wurde in der GPC ein starkes Signal für die Äste mit einer Schulter bei niedrigeren Molmassen für das Rückgrat erhalten.

Stehling et al.<sup>64</sup> und Cheng et al.<sup>65,66</sup> nutzten ebenfalls substituierte Monomere zur Initiierung der Pfropfreaktion. Stehling et al.<sup>64</sup> funktionalisierten dabei ein Alken, welches durch eine metallocenkatalysierte Polymerisation zum Rückgratpolymer umgesetzt wurde. Die Pfropfung wurde in Styrol, Vinylbenzylchlorid, 4-Methylstyrol sowie in Mischungen aus Styrol und BuA bzw. MMA durchgeführt. Die erfolgreiche Pfropfung wurde durch den Anstieg der Molmasse während der Pfropfung und das Sinken von  $M_n$  und  $Pd$  bei der nachfolgenden Spaltung mit Trimethylsilyliodid belegt. Weiterhin wurden die Äste des Pfropfpolymeres durch Polymerisation in *p*-Acetoxystyrol verlängert.  $M_n$  stieg dabei von 43000 auf 130000 g/mol.

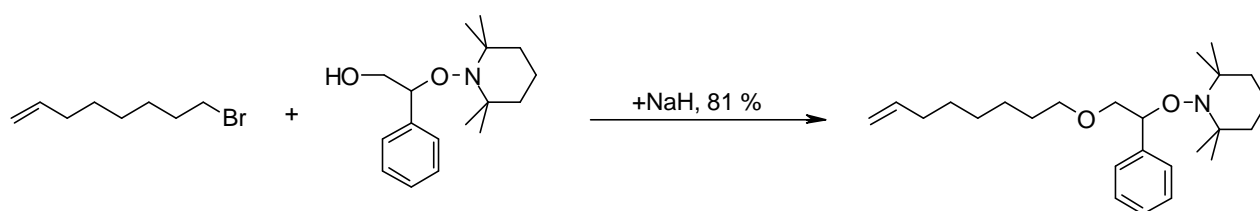


Abb. 13: Funktionalisiertes Alken nach Stehling<sup>64</sup>

Cheng et al.<sup>65,66</sup> funktionalisierten analog ein Methacrylat zum Alkoxyamin und stellten das Rückgrat durch anionische Polymerisation her, wodurch zwar sehr hoch definierte Stammpolymere erhalten wurden ( $Pd = 1,03 - 1,11$ ,  $M_n = 2000 - 60000$  g/mol), die Vorteile des lebenden radikalischen Verfahrens gingen dadurch aber verloren. Die Pfropfungen wurden in Styrol ausgeführt, wobei ein Anstieg der Molmasse auf 30000 bis 160000 g/mol bei weiterhin sehr niedrigen Polydispersitäten (1,12 – 1,33) erfolgte. Es wurde kein Homopolymer gebildet. Die Spaltung erfolgte mit *n*-BuLi und brachte den erwarteten Abfall der Molmassen.

Ein anderer Weg zu Pfropfpolymeren führt über den Einsatz sog. polymerisierbarer N-Oxyle. Es handelt sich hierbei um Monomere, die eine freie N-Oxyl-Gruppe tragen und daher je nach Reaktionsbedingungen als Monomer oder Terminator (oder beides gleichzeitig, siehe Kap. 2.3.5) wirken können. Bei einer Pfropfung bleiben hier die N-Oxyle am Stammpolymer fixiert, bei Abbruchreaktionen wird die Seitenkette vom Kammpolymer abgespalten.

Hua et al.<sup>67</sup> setzten ein TEMPO-substituiertes Styrol in einer ATRP bei 60 °C mit 2-Bromethylpropionat (EPNBr) als Initiator und MMA als Comonomer ein. Die N-Oxyl-Einheiten wurden in einer Induktionsphase (40 min) vor der ATRP

durch Ethylpropionatradikale terminiert und dienten nachfolgend zur Kontrolle der Pfropfung bei 120 °C (Abb. 14). Es wurden Rückgratpolymere mit Molmassen von 6200 bis 7800 g/mol und Polydispersitäten von 1,38 bis 1,54 erhalten. Der Funktionalisierungsgrad  $N_{br}$  lag bei 1 bis 3 Verzweigungspunkten je Kette. Die Produkte zeigten monomodale MMV mit Molmassen von 14000 bis 37000 g/mol ( $Pd = 1,5 - 1,7$ ). Aus dem Abbau des Pfropfproduktes durch Ascorbinsäure resultierte ein Produkt mit bimodaler MMV und gesunkener  $M_n$ . Es wurden hier sowohl das Rückgrat als auch die Seitenketten als separierte Signale detektiert.

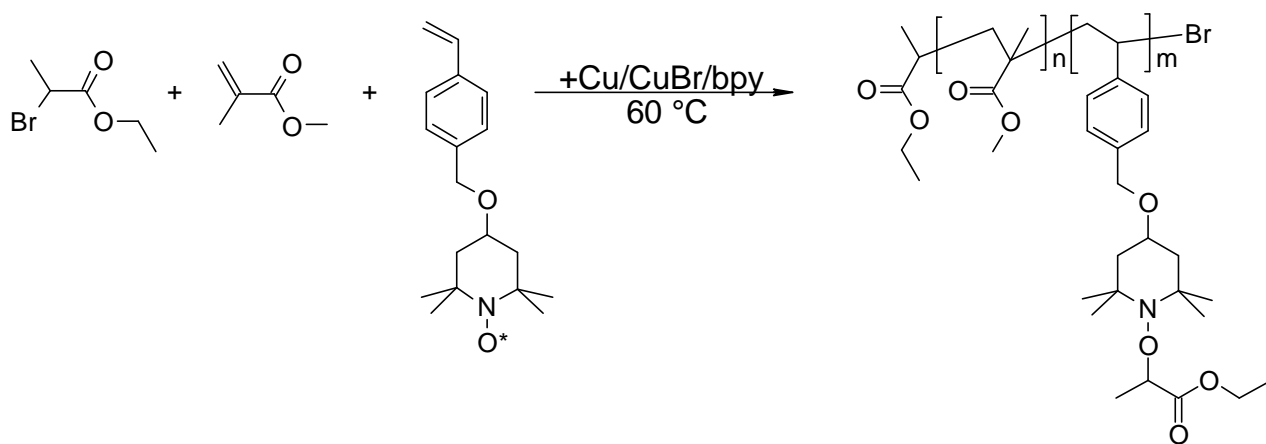


Abb. 14 Herstellung eines alkoxyaminfunktionalisierten Polymers durch ATRP nach Hua<sup>67</sup>

Auf gleiche Weise haben Liu et al.<sup>68</sup> ein TEMPO-substituiertes Methacrylat eingesetzt und erhielten dabei Stammpolymere von 6200 bis 8700 g/mol ( $Pd = 1,4 - 1,6$ ). Eine Analytik der Pfropfprodukte fand nicht statt.

Brinkmann-Rengel et al.<sup>69</sup> führten diese Reaktion in modifizierter Form aus. Methacryloyloxy-TEMPO (MAO-TEMPO) wurde hier direkt als Terminator in einer SFRP von Styrol bei 130 °C eingesetzt. Durch die sehr geringen Konzentrationen von MAO-TEMPO (S : MAO-TEMPO = 500 : 1 bis 2000 : 1) wurde zunächst eine faktisch lineare Polymerisation erreicht. Die Polymerisationen wurden bis zu hohen Umsätzen (83 – 98 %) geführt, wodurch auch ein hinreichender Einbau des MAO-TEMPO als Comonomer anzunehmen ist. Die Molmassen lagen bei 44000 bis 76000 g/mol ( $Pd = 3,0 - 4,9$ ). Dieses Verfahren ist im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Beispielen synthetisch sehr unkompliziert und wird praktischen und ökonomischen Gesichtspunkten gerecht. Die tatsächliche Struktur der Produkte bleibt allerdings unklar, zumal eine physische Unterscheidung zwischen Rückgrat und Seitenketten nicht möglich er-

scheint. Yang et al.<sup>70</sup> postulierten für Produkte, die auf gleichem Weg erhalten wurden, eine Hyperlink-Struktur (s. Kap.2.3.5).

Sun et al.<sup>71</sup> nutzten die polymeranaloge Umsetzung zur Funktionalisierung des Stammpolymers. Sie stellten durch radikalische Polymerisation (AIBN, 60 °C) ein Copolymer aus MMA und 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat (DAMA) her, welches anschließend in Gegenwart von Benzophenon mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt wurde. Die dabei am DAMA gebildeten primären Radikale wurden durch N-Oxyle abgefangen und als Starter für die nachfolgende Pfropfung in Styrol bei 125 °C genutzt.

Durch <sup>1</sup>H-NMR wurde eine Funktionalisierung von 8,1 bzw. 11,4 N-Oxylen je Rückgrat bestimmt. Die Molmassen der Pfropfpolymeren lagen zwischen 70000 und 140000 g/mol ( $Pd = 1,37 - 2,01$ ). Eine Strukturuntersuchung z.B. durch Spaltung der Kämme wurde nicht vorgenommen.

Daly et al.<sup>72</sup> nutzten sog. *Barton Ester (BE)* als Zwischenstufen bei der polymeranalogen Umsetzung von kommerziell erhältlichem, carboxyliertem Poly(arylenethersulfon) (PSF-COOH,  $M_n = 20000$  g/mol,  $Pd = 2,25$ ). Die BE-Gruppen wurden weiter zu Alkoxyaminen umgesetzt, welche anschließend bei 130 °C die Pfropfreaktion in Styrol initiierten. Während der Pfropfung wurde ein Anstieg der Molmasse auf 95000 g/mol beobachtet. Die hydrolytische Spaltung des Pfropfpolymeren ergab eine Molmasse von 89000 g/mol ( $Pd = 1,37$ ) für die Seitenketten, das Rückgratpolymer war nicht mehr detektierbar. Die analoge Reaktion unter Nutzung von Acrylsäure- und Methacrylsäuregruppen im Rückgrat bewirkte einen Kettenabbau bei der polymeranalogen Umsetzung.

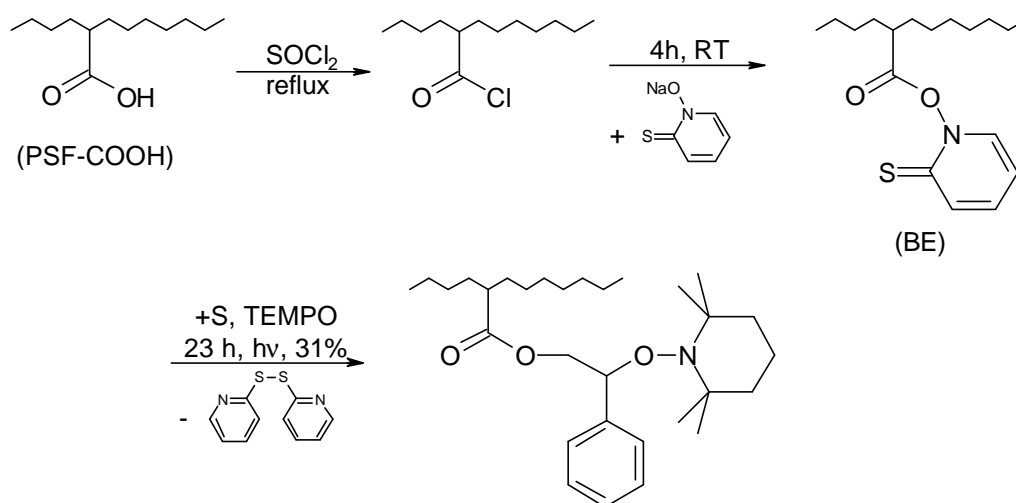


Abb. 15: Polymeranaloge Umsetzung von Carboxylgruppen zum Barton Ester (BE) und zu Alkoxyaminen nach Daly<sup>72</sup>

Miwa und Yamamoto et al.<sup>32,73,74</sup> führten Hydroperoxidgruppen in Polypropylen und Polyethylen durch Behandlung mit  $\gamma$ -Strahlung unter Luftatmosphäre ein. Diese Gruppen wurden in Gegenwart von Styrol und TEMPO bei 95 °C im Vakuum zu Alkoxyaminen umgesetzt und ohne Zwischenisolierung gepfropft. Es wurde eine Funktionalisierung von ca. 0,02 mmol Peroxid pro Gramm Stammpolymer erreicht. Um einen kontrollierten Verlauf zu erreichen, musste ein deutlicher Überschuss an TEMPO zugesetzt werden. Hierdurch und in Folge des bimolekularen Zerfalls der Peroxide kam es zu einem beträchtlichen Anteil an Homopolymer. Massenverhältnisse von  $PS_{\text{frei}} : PS_{\text{pfropf}}$  von 5 : 1 bis 18 : 1 wurden bestimmt.

Puts und Sogah<sup>75</sup> synthetisierten ein Alkoxyamin mit Oxazolinfunktionalität und polymerisierten es in Styrol bis zu einer Molmasse von 5000 g/mol ( $Pd = 1,16$ ). Dieses durch SFRP erhaltene Makromonomer wurde in einer kationischen Ringöffnungspolymerisation über die Oxazolingruppen homopolymerisiert. Nach 21 Tagen bei 140 °C wurden 78 % Umsatz und eine Molmasse von 40000 g/mol erreicht.

Hawker et al.<sup>76</sup> nutzten kommerziell erhältliche Makromonomere und copolymerisierten sie mit Styrol und Vinylbenzylchlorid unter Kontrolle von TEMPO. Als Makromonomere kamen Polyethylenoxid, Polyethylen, Polycaprolacton (PCL) und Polylactid (PL) mit Acrylat- bzw. Methacrylatendgruppen zum Einsatz ( $M_n = 800 - 8900$  g/mol,  $Pd = 1,10 - 1,25$ ). Lineare und verzweigte Polymeranteile konnten durch Löslichkeitsunterschiede voneinander getrennt werden. Nach einer Reaktionszeit von 36 bis 48 h bei 125 °C wurden Umsätze zwischen 70 und 90 % und Molmassen von 25000 bis 46000 g/mol ( $Pd = 1,15 - 1,40$ ) erreicht.

Die aufgeführten Beispiele sind in Tab. 2 zusammengefasst. Sie zeigen, dass die kontrollierte radikalische Polymerisation ein geeignetes Verfahren ist, um Pfropfpolymer mit optimierten Eigenschaften darzustellen. Einige der größten Probleme der radikalischen Pfropfung wurden überwunden. So wurden keine Vernetzungen und nur in Ausnahmefällen Homopolymeranteile erhalten. Die Polydispersitäten waren generell sehr niedrig. Ein Nachteil der kontrollierten Verfahren ist jedoch ihr teils immenser synthetischer Aufwand.

Tab. 2: N-Oxyl kontrollierte Pfropfcopolymerisationen (komm. = kommerziell erhältliche Produkte,  $N_{br}$  = Pfropfzweigzahl je Molekül)

Quelle	Monomere		Methode		$M_n / P_d$			$N_{br}$
	Stamm	Äste	Stamm	Äste	Stamm	Kamm	Äste	

### **Einsatz funktionalisierter Monomere**

Hawker [62]	S	S	FRP	SFRP	12000/ 1,80	86000/ 2,01	23000/ 1,26	5
Stehling [64]	Alken	S,VBC, 4MeS, BuA,MMA	Metall- ocen	SFRP	28000/ 1,80	210000/ 2,0	16500/ 1,15	-
Cheng [65,66]	MMA, tBuMA	S, DAMA	anion.	SFRP	15300/ 1,04	28900/ 1,11	3100/ 1,38	-
Hua [67]	MMA	S	ATRP	SFRP	6700/ 1,38	24600/ 1,62	-	2
Liu [68]	S, MMA	S	ATRP	SFRP	8700/ 1,5	-	-	-
Brink- mann [69]	S	S	SFRP	SFRP	-	55500/ 4,06	-	-

### **Polymeranaloge Umsetzung des Stammpolymers**

Sun [71]	MMA, DAMA	S	FRP	SFRP	6500/ 2,82	116000/ 1,79	-	11
Daly [72]	AES	S	komm.	SFRP	20000/ 2,25	95000/ -	89000/ 1,37	-
Miwa [32,73, 74]	PP, PE	S, BuMA	komm.	SFRP	13000/ 6,15	-	46800/ 1,1	<1

### **Polymerisation von Makromonomeren**

Puts [75]	Oxazo- lin	S	kation.	SFRP	-	40000	5000/ 1,16	-
Hawker [76]	S, VBC	EO, E, CL, L,	SFRP	komm.	37500/ 1,23	46000/ 1,25	3500/ 1,10	-

### 2.3.5 Weitere kontrolliert radikalisch hergestellte Polymere komplexer Architektur

Die folgenden Polymerisationen führen nicht zu Pfropfpolymeren im Sinne der Definition in Kap. 2.3.1, sie zeigen aber in ihrem Reaktionsmechanismus und -ablauf eine enge Verwandtschaft zu den bisher erwähnten Pfropfreaktionen.

#### Sternpolymere

Hawker et al.<sup>62</sup> stellten durch SFRP ein dreiarmliges Sternpolymer her. Dazu wurde aus Trimesinsäuretrichlorid ein dreifach funktionalisiertes Alkoxyamin hergestellt und in Styrol polymerisiert. Es wurde eine Molmasse von 16500 g/mol ( $Pd = 1,20$ ) erhalten. Das Produkt enthielt weder vernetzte Anteile noch detektierbare Mengen Homopolymer. Die abgespaltenen Äste hatten eine Molmasse von 7600 g/mol ( $Pd = 1,12$ ) und stimmten damit gut mit dem theoretischen Wert von 7000 überein.

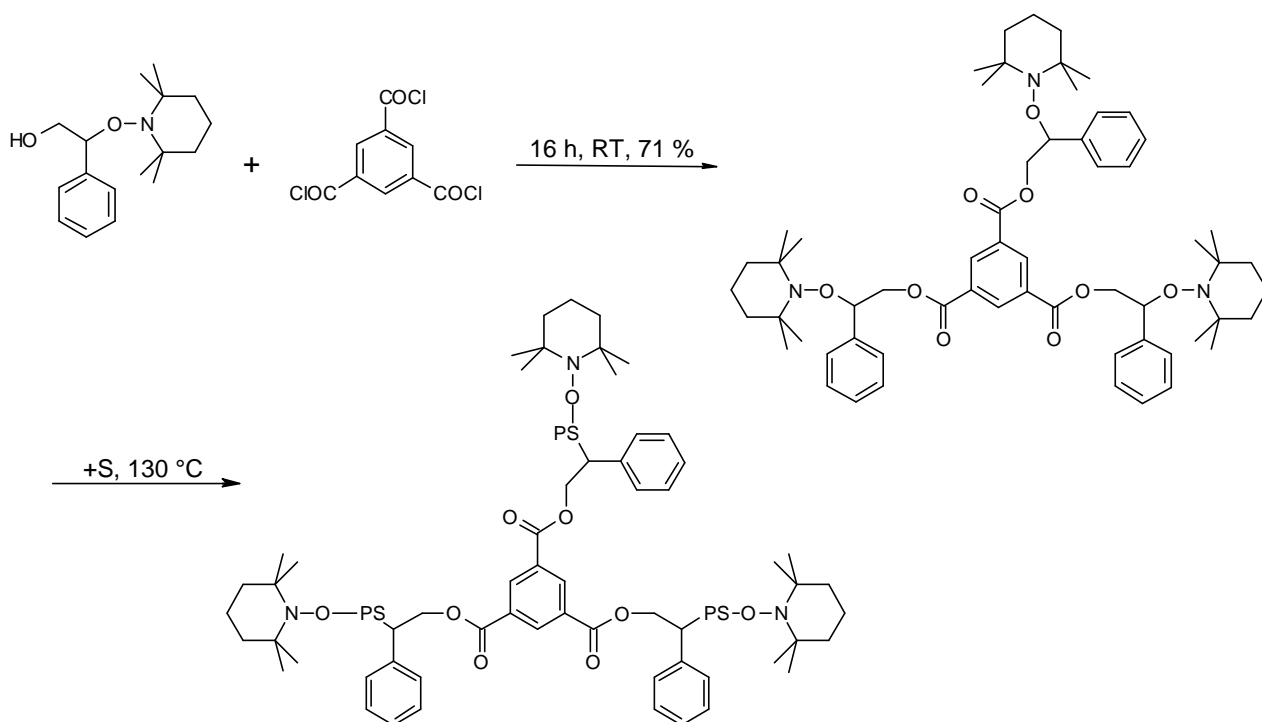


Abb. 16: Sternpolymer durch N-Oxyl kontrollierte Polymerisation

#### Pfropfungen auf Partikel und Oberflächen

N-Oxyl kontrollierte Polymerisationen wurden auch für die Herstellung anorganisch-organischer Komposite eingesetzt.<sup>77</sup>

Weimer et al.<sup>78</sup> interkalierten das Triethylammoniumsalz eines Alkoxyamins in ein Schichtsilikat und führten eine Pfropfung in Styrol durch. Durch die Poly-



merisation löste sich die Schichtstruktur auf und eine transparente Dispersion von Silikatpartikeln in Polystyrol wurde erhalten.

Zur Pfropfung auf  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen wurden Alkoxyamine mit Chlorsilangruppen<sup>79,80</sup> bzw. Triethoxysilangruppen<sup>81</sup> funktionalisiert und durch Kondensationsreaktionen kovalent an der Oberfläche gebunden. Die kontrollierte Pfropfung führte zu Polymerschichten deren Dicke durch die Reaktionszeit gesteuert werden konnte.

### Hyperlinks und Netzwerke

Yang et al.<sup>70,82,83,84</sup> nutzten polymerisierbare N-Oxyle um Polymere mit Hyperlink-Struktur zu synthetisieren. Bei der gewählten Temperatur von 120 °C wirkten die modifizierten Comonomere von Anfang an als Terminator und Monomer gleichzeitig. In der ersten Phase der Reaktion wurden die N-Oxyle durch die initiierenden Radikale abgesättigt und damit Alkoxyamingruppen gebildet. Anschließend startete eine Copolymerisation zwischen Styrol und dem substituierten Comonomer, dessen Molmasse im Reaktionsverlauf stetig zunahm.

Es wurden lösliche Produkte mit breiten multimodalen Molmassenverteilungen erhalten. Die Molmassen erreichten bis zu 350000 g/mol bei Polydispersitäten zwischen 1,3 und 5. Bei der Spaltung der Verzweigungsstellen durch Ascorbinsäure sanken  $M_n$  und  $Pd$ .

Meyer et al.<sup>85</sup> und Viklund et al.<sup>86</sup> setzten Styrol und Divinylbenzol in einer N-Oxyl kontrollierten Polymerisation in speziellen „porogenen“ Lösungsmittelgemischen ein. Die erhaltenen porösen Netzwerke waren an den freien Kettenenden durch N-Oxyle terminiert und konnten daher mit verschiedenen Monomeren gepfropft werden.

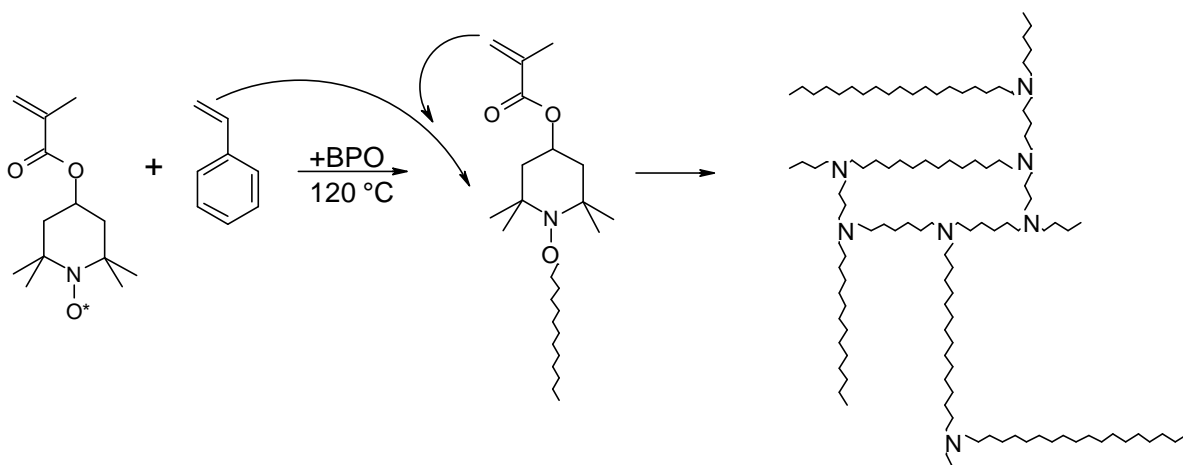


Abb. 17: Verzweigte Polymere durch SFRP nach Yang et al.

### 2.3.6 Analytik von verzweigten Polymeren

Für die gelpermeationschromatografische Untersuchung von verzweigten Polymeren (wie zum Beispiel Stern- oder Kammpolymeren) ist es notwendig, den gegenüber linearen Polymeren veränderten Dimensionen der Polymerknäuel Rechnung zu tragen. Für verzweigte Polymere wird eine relative Kontraktion der Knäuel beobachtet.<sup>2</sup> Ein verzweigtes Polymer hat einen kleineren hydrodynamischen Radius als ein lineares Polymer gleicher Molmasse. Diese Kontraktion wird durch den Verzweigungsindex  $g_G$  beschrieben:

$$g_G = \frac{\langle R_G^2 \rangle_{br}}{\langle R_G^2 \rangle_{lin}} \quad (14)$$

$\langle R_G^2 \rangle_{br,lin}$  mittlere Quadrate der Trägheitsradien der verzweigten und linearen Spezies

Als Randbedingung wird dabei vorausgesetzt, dass Konstitution, Konfiguration, Molmasse und Lösungseigenschaften der beiden betrachteten Spezies gleich sind. Der Verzweigungsindex wird durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst:

- Funktionalität der Verzweigungspunkte  $f$
- Zahl der Verzweigungspunkte pro Molekül  $N_{br}$
- Symmetrie der Verteilung der Verzweigungspunkte
- Folgeverzweigungen
- Abstand zwischen den Verzweigungspunkten
- Länge der Untereinheiten

Für einige Spezialfälle existieren Formeln zur Bestimmung des Verzweigungsindex aus Strukturdaten.

1. Kammpolymer mit statistischer Verteilung der Verzweigungspunkte und gleich langen Ästen

$$(g_G^0)_{ue} = \frac{1 + 2qN_{br} + q^2(2N_{br} + N_{br}^2) + q^3(3N_{br}^2 - 2N_{br})}{(1 + qN_{br})^3} \quad q = \frac{X_{Ast}}{X_{Bb}} \quad (15)$$

2. Sternpolymer mit gleich langen Ästen und unendlich kleinen Verzweigungspunkten

$$(g_G^0)_{ee} = \frac{3f-2}{f^2} \quad (16)$$

*N<sub>br</sub> Anzahl der Verzweigungen je Molekül, X<sub>Ast</sub>, X<sub>Bb</sub> Polymerisationsgrad der Äste bzw. des Stammpolymers, f Anzahl der Ketten an jedem Verzweigungspunkt*

Eine Umrechnung der mittels GPC gemessenen Molmassen mit diesen Formeln kann allerdings nicht vorgenommen werden, da kein analytischer Zusammenhang zwischen den Radien und Elutionszeiten besteht. Die GPC als Größenausschlussverfahren basiert zwar auf den unterschiedlichen hydrodynamischen Radien der Polymerknäuel, sie ist aber eine Relativmethode, bei der die gemessenen Elutionszeiten durch den Vergleich mit den Elutionszeiten linearer Standardpolymere in Molmassen übertragen werden.

Um realistische Molmassen zu erhalten existieren mehrere Ansätze:

### **1. Spaltung des Polymers in lineare Komponenten**

Ist es möglich, das Polymer reproduzierbar in seine linearen Bestandteile zu spalten, können deren Molmassen exakt bestimmt werden. Das Verfahren ist im Wesentlichen von der definierten Spaltbarkeit des Polymers abhängig. Weiterhin müssen sich die Molmassen der erhaltenen Komponenten genügend unterscheiden, damit sie separat bestimmt werden können.

### **2. Kalibrierung mit verzweigten Standards**

In speziellen Fällen ist es möglich, eine Kalibrierung mit verzweigten Standardpolymeren vorzunehmen und dadurch die korrekten Molmassen direkt zu bestimmen. Dazu sind Standards notwendig, die die gleichen Strukturverhältnisse wie das zu messende Polymer aufweisen (Verzweigungszahl, *Pd* der Äste usw.). Da in der Praxis im Allgemeinen Mischungen verzweigter und linearer Polymere erhalten werden, ist dieses Verfahren nur von begrenztem Nutzen.

### **3. Andere Verfahren der Molmassenbestimmung**

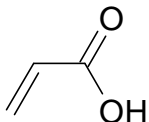
Jegliche Messverfahren, die auf der Bestimmung der Dimensionen des Polymerknäuels beruhen, tragen den inhärenten Fehler, dass sie unempfindlich gegen verzweigungsbedingte Dichteunterschiede im Innern des Knäuels sind. Eine alternative Methode ist zum Beispiel die Polymermassenspektrometrie (MALDI-ToF).

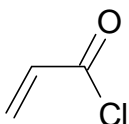


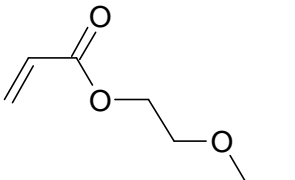
### 3 Experimenteller Teil

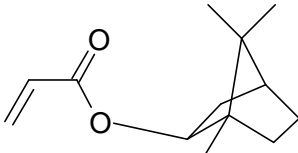
#### 3.1 Eingesetzte Substanzen

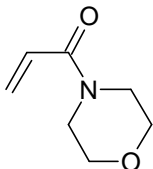
##### Monomere

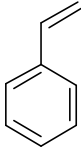
Acrylsäure, AS, [79-10-7], Acros, Reinigung durch Destillation			
<i>M</i>	72,06	g/mol	
<i>d</i>	1,051	g/cm <sup>3</sup>	
<i>Smp</i>	13	°C	
<i>Sdp</i>	141	°C	
<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,4224		
Toxizität	C, N		
			

Acrylsäurechlorid, ASCl, [814-68-6], Merck			
<i>M</i>	90,51	g/mol	
<i>d</i>	1,116	g/cm <sup>3</sup>	
<i>Sdp</i>	74-76	°C	
<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,435		
Toxizität	C, F		
			

2-Ethoxyethylacrylat, EOEA, [106-74-1], Aldrich, Reinigung durch Destillation			
<i>M</i>	144,17	g/mol	
<i>d</i>	0,982	g/cm <sup>3</sup>	
<i>Sdp</i>	78	°C/23mm	
<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,4270		
Toxizität	T <sup>+</sup>		
			

Isobornylacrylat, iBoA, [5888-33-5], Aldrich, Reinigung durch Destillation			
<i>M</i>	208	g/mol	
<i>d</i>	0,986	g/cm <sup>3</sup>	
<i>Sdp</i>	119-121	°C/15mm	
<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,4760		
Toxizität	Xn		
			

N-Acryloylmorpholin, AMo, [5117-12-4], Aldrich, Reinigung durch Destillation			
<i>M</i>	141,17	g/mol	
<i>d</i>	1,122	g/cm <sup>3</sup>	
<i>Smp</i>	-35	°C	
<i>Sdp</i>	135	°C	
<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,5120		
Toxizität	T <sup>+</sup>		
			

Styrol, S, [100-42-5], Reinigung durch Destillation			
<i>M</i>	104,15	g/mol	
<i>d</i>	0,909	g/cm <sup>3</sup>	
<i>Smp</i>	-31	°C	
<i>Sdp</i>	145	°C	
<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,5458		
Toxizität	Xn		
			

**Initiatoren und Terminatoren**

Azobisisobutyronitril, AIBN, [78-67-1], Fluka				2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl, TEMPO, [2564-83-2], Fluka			
<i>M</i>	164,21	g/mol		<i>M</i>	156,25	g/mol	
<i>Smp</i>	z102-104	°C		<i>Smp</i>	36-39	°C	
Toxizität	E, Xn			Toxizität	C		

Dibenzoylperoxid, BPO, 25 % H <sub>2</sub> O, [94-36-0], Fluka, Reinigung durch Umkrist. aus CHCl <sub>3</sub> / Methanol				4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, OH-TEMPO, [2226-96-2], Huls			
<i>M</i>	242,2	g/mol		<i>M</i>	172,28	g/mol	
<i>Smp</i>	z105	°C		<i>Smp</i>	70	°C	
Toxizität	E, Xi			Toxizität	Xn		

**Lösungsmittel**

Aceton, [67-64-1]				Ethylacetat, [141-78-6], Reinigung durch Destillation			
<i>M</i>	58.08	g/mol		<i>M</i>	88,1	g/mol	
<i>d</i>	0,791	g/cm <sup>3</sup>		<i>d</i>	0,902	g/cm <sup>3</sup>	
<i>Smp</i>	-95	°C		<i>Smp</i>	-84	°C	
<i>Sdp</i>	56	°C		<i>Sdp</i>	77	°C	
Toxizität	F			<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,3720		
				Toxizität	F		

Anisol, Methoxybenzol, [100-66-3], Aldrich				Hexan, [110-54-3], Reinigung durch Destillation			
<i>M</i>	108,14	g/mol		<i>M</i>	86,17	g/mol	
<i>d</i>	0,995	g/cm <sup>3</sup>		<i>d</i>	0,659	g/cm <sup>3</sup>	
<i>Smp</i>	-37	°C		<i>Smp</i>	-95	°C	
<i>Sdp</i>	153	°C		<i>Sdp</i>	69	°C	
<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,5168			<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,3750		
Toxizität	Xi			Toxizität	F		

Cyclohexan, [110-82-7], Baker				Isooctan, 2,2,4-Trimethylpentan, [540-84-1]			
<i>M</i>	84,16	g/mol		<i>M</i>	114,23	g/mol	
<i>d</i>	0,779	g/cm <sup>3</sup>		<i>d</i>	0,69	g/cm <sup>3</sup>	
<i>Smp</i>	6,5	°C		<i>Smp</i>	-107	°C	
<i>Sdp</i>	81	°C		<i>Sdp</i>	99	°C	
<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,4260			<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,3915		
Toxizität	F			Toxizität	F		

1,4-Dioxan, [123-91-1]		
<i>M</i>	88,11	g/mol
<i>d</i>	1,03	g/cm <sup>3</sup>
<i>Smp</i>	11	°C
<i>Sdp</i>	101	°C
<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,4224	
Toxizität	Xn, F	

N,N-Dimethylformamid, DMF, [68-12-2], Merck		
<i>M</i>	73,10	g/mol
<i>d</i>	0,95	g/cm <sup>3</sup>
<i>Smp</i>	-60	°C
<i>Sdp</i>	153	°C
<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,4305	
Toxizität	Xn	

Toluol, [108-88-3]		
<i>M</i>	92,14	g/mol
<i>d</i>	0,865	g/cm <sup>3</sup>
<i>Smp</i>	-93	°C
<i>Sdp</i>	111	°C
<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,4960	
Toxizität	F, Xn	

Tetrahydrofuran, THF, [109-99-9]		
<i>M</i>	72,11	g/mol
<i>d</i>	0,89	g/cm <sup>3</sup>
<i>Smp</i>	-108	°C
<i>Sdp</i>	66	°C
<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,4072	
Toxizität	Xi, F	

Methanol, [67-56-1]		
<i>M</i>	32,4	g/mol
<i>d</i>	0,791	g/cm <sup>3</sup>
<i>Smp</i>	-98	°C
<i>Sdp</i>	65	°C
<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,3290	
Toxizität	T, F	

Petrolether 40-60, [8032-32-4], Reinigung durch Destillation		
<i>d</i>	0,65	g/cm <sup>3</sup>
<i>Sdp</i>	40-60	°C
Toxizität	F	

Xylol (Isomerengemisch), [1330-20-7]		
<i>M</i>	106,16	g/mol
<i>d</i>	0,86	g/cm <sup>3</sup>
<i>Sdp</i>	137-143	°C
Toxizität	Xn	

---

**Sonstige Reagenzien**


---

<i>L</i> -(+)-Ascorbinsäure, AscS, [50-81-7], Aldrich			Polystyrol-Makroinitiator, WEBI18		
<i>M</i>	176,12	g/mol	<i>M<sub>n</sub></i>	11500	g/mol
<i>d</i>	0,95	g/cm <sup>3</sup>	<i>M<sub>w</sub></i>	15400	g/mol
<i>Smp</i>	192	°C	<i>Pd</i>	1,34	
Hydrochinon, [123-31-9], Fluka			Terephthalsäuredichlorid Ph(COCl) <sub>2</sub> , [100-20-9], Aldrich		
<i>M</i>	110,11	g/mol	<i>M</i>	203,02	g/mol
<i>d</i>	0,74	g/cm <sup>3</sup>	<i>Smp</i>	82	°C
<i>Smp</i>	170	°C	Toxizität	C	
<i>Sdp</i>	285-287	°C			
Toxizität	Xn				
Pentafluorphenylhydrazin, [828-73-9], Fluka			Thionylchlorid, SOCl <sub>2</sub> , [7719-09-7], Fluka		
<i>M</i>	198,10	g/mol	<i>M</i>	118,97	g/mol
<i>Smp</i>	75-79	°C	<i>d</i>	1,635	g/cm <sup>3</sup>
Toxizität	Xn		<i>Sdp</i>	78-79	°C
			Toxizität	C	
Triethylamin, NEt <sub>3</sub> , [121-44-8], Aldrich			Trimesinsäuretrichlorid, Ph(COCl) <sub>3</sub> , [4422-95-1], Fluka		
<i>M</i>	101,19	g/mol	<i>M</i>	265,48	g/mol
<i>d</i>	0,73	g/cm <sup>3</sup>	<i>Smp</i>	34-36	°C
<i>Smp</i>	-115	°C	Toxizität	C	
<i>Sdp</i>	88-90	°C			
<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>	1,4				
Toxizität	Xi, F				

---



### **3.2 Durchführung der Reaktionen**

Die Reaktionen wurden entweder in Doppelmantelglasreaktoren oder in Schraubdeckelampullen (Nennvolumen 10 mL) durchgeführt. Die Auswahl richtete sich im Wesentlichen nach der Ansatzgröße. Die Ansatzvolumina variierten in den Reaktoren zwischen 30 und 250 mL, in den Ampullen zwischen 2 und 40 mL.

#### **Reaktorversuche**

Es kamen zwei Reaktoren mit Bodenablass und Dreihalsplanschliffdeckel mit Nennvolumina von 100 und 250 mL zum Einsatz. Die Reaktoren wurden mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und  $\text{CaCl}_2$ -Rohr ausgestattet. Die Temperierung erfolgte durch einen Umlaufthermostaten mit Wasser (100 mL-Reaktor) bzw. Silikonöl (250 mL-Reaktor) als Heizflüssigkeit. Die Temperatur wurde mit einem NiCr-Ni-Thermoelement (*Beckmann + Egle MD 3060*) im Reaktorinneren gemessen. Zur Inertisierung wurde vor Reaktionsbeginn jeweils 30 Minuten Reinststickstoff 4.6 durch die Reaktionslösung geleitet. Die Zeitnahme erfolgte mit Beginn des Aufheizens, die Proben wurden über den Bodenablass entnommen und zur Unterbrechung der Reaktion sofort im Kühlschrank abgekühlt.

#### **Ampullenversuche**

Die Ampullenansätze wurden zunächst in einem geeigneten Glasgefäß eingewogen, 30 Minuten mit Reinststickstoff 4.6 gespült und anschließend auf die tarierten Ampullen verteilt. Die Ampullen wurden fest verschlossen, bei Raumtemperatur in einen Blockthermostaten (*Liebisch*) mit Schüttler gestellt und auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Die Zeitnahme erfolgte mit Beginn des Aufheizens, das gerätetypische Überheizen wurde auf maximal 1 °C begrenzt. Zur Probennahme wurde die jeweilige Ampulle aus dem Blockthermostaten entnommen und zur Unterbrechung der Reaktion sofort im Kühlschrank abgekühlt.

#### **Isolierung der Produkte**

Polymere Produkte wurden im Allgemeinen von Monomer und Reagenzien durch Fällung getrennt. Dazu wurde die Reaktionslösung wenn nötig verdünnt und in das zehnfache Volumen Fällungsmittel getropft. Als Fällungsmittel kam üblicher Weise Methanol zum Einsatz, bei polaren Polymeren, die bereits in Methanol löslich waren, wurde Hexan bzw. Isooctan als Fällungsmittel benutzt.

Die gefällten Produkte wurden entweder durch Glasfildertiegel (G3, G4) abgesaugt, zentrifugiert oder dekantiert und anschließend bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nicht fällbare Produkte wurden eingedampft. Niedermolekulare Produkte wurden einer speziellen Aufarbeitung unterzogen. Die jeweiligen Verfahren (Chromatographie, Umkristallisieren, Extraktion) sind an entsprechender Stelle beschrieben.

### 3.3 Analytik

#### Umsatz niedermolekular gestarteter Polymerisationen

Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte gravimetrisch. Für den Umsatz einer Polymerisation gilt folgender allgemeiner Zusammenhang:

$$U = 100 \frac{m_{P, \text{Ansatz}}}{m_{M, \text{Ansatz}}} \quad (17)$$

$m_{P, \text{Ansatz}}$	Masse des neu gebildeten Polymers im gesamten Ansatz
$m_{M, \text{Ansatz}}$	Gesamtmasse des Monomers im Ansatz bei Beginn der Reaktion

Für den Umsatz einer Probe gilt unter Einbeziehung der Ansatzdimensionen nach Umformen:

$$U = 100 \frac{m_P m_{\text{Ansatz}}}{m_{\text{Probe}} m_{M, \text{Ansatz}}} \quad (18)$$

$m_P$	Masse des gefällten Polymers einer Probe
$m_{\text{Ansatz}}$	Gesamtmasse des Ansatzes
$m_{\text{Probe}}$	Masse der gezogenen Probe

#### Umsatz von Makroinitiatorpolymerisationen

Für Polymerisationen, die mit einem Makroinitiator gestartet werden, kann diese Formel nicht angewendet werden, da im gefällten Produkt auch der Makroinitiator enthalten ist, der nicht dem Umsatz zugerechnet werden darf. Von der Masse des gefällten Polymers muss daher die Masse des in der jeweiligen Probe enthaltenen Makroinitiators abgezogen werden. Es gilt:

$$U = 100 \frac{m_P m_{\text{Ansatz}} - m_{\text{Probe}} m_{\text{MI, Ansatz}}}{m_{\text{Probe}} m_{\text{M, Ansatz}}} \quad (19)$$

$m_{\text{MI, Ansatz}}$  Gesamtmasse des Makroinitiators im Ansatz

### Umsatz der Polymerisationen des Rückgrates für die Insertionspfropfung

Für die Rückgratpolymerisation gelten die normalen Verhältnisse einer niedermolekular gestarteten Polymerisation. In der Vorreaktionsphase wird allerdings das eingesetzte Comonomer AOTEMPO durch Kombination mit Isobutyronitrilradikalen zum eigentlichen Partner der Polymerisation umgesetzt (Kap. 4.3.3). Damit ändern sich die Molmasse und die Gesamtmasse  $m_{\text{M, Ansatz}}$  des Monomeren, die bei Beginn der tatsächlichen Polymerisation vorliegen.

Die beiden fraglichen Molmassen betragen 226 g/mol bzw. 294 g/mol, es liegt also ein Faktor von 1,301 vor, mit dem die Masse des eingesetzten AOTEMPO multipliziert werden muss. Es wird hiermit auch notwendig, die Comonomere getrennt zu betrachten, da die Masse des anderen Monomeren konstant bleibt. Aus Formel 18 wird daher:

$$U = 100 \frac{m_P m_{\text{Ansatz}}}{m_{\text{Probe}} (1,301 \cdot m_{\text{AOTEMPO, Ansatz}} + m_{\text{M2, Ansatz}})} \quad (20)$$

$m_{\text{AOTEMPO, Ansatz}}$  Gesamtmasse von AOTEMPO im Ansatz

$m_{\text{M2, Ansatz}}$  Gesamtmasse des Comonomeren im Ansatz

### Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit

Die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisationen  $v_{\text{br}}$  [%/h] wurde durch lineare Regression aus der Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit erhalten.

### GPC Gelpermeationschromatografie

Die Bestimmung der Molmassenverteilungen erfolgte mittels GPC, es kamen Säulen mit vernetzten Polystyrolgelen als Trägermaterial zum Einsatz. Als Laufmittel wurde THF mit einer Flussrate von 1 mL/min gewählt. Die Proben wurden als Lösung mit einer Konzentration von 2 g/L in THF mit einem Volumen von 0,1 mL injiziert. Es kamen eine Anlage der Firma *Knauer* mit einem 4-Säulen-System bei 25 °C und eine *Waters CV* mit Styragel-Säulen bei 35 °C zum Einsatz. Die Detektion erfolgte über den Brechungsindex, zur Kalibrierung

wurden PS-Standards eingemessen. Zur Auswertung wurden Zahlen- und Gewichtsmittel sowie die Polydispersität bestimmt:

Zahlenmittlere Molmasse: 
$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^k N_i M_i}{\sum_{i=1}^k N_i} \quad (21)$$

Gewichtsmittlere Molmasse: 
$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^k m_i M_i}{\sum_{i=1}^k m_i} \quad (22)$$

Polydispersität: 
$$Pd = \frac{M_w}{M_n} \quad (23)$$

$N_i$  Anzahl der Moleküle mit der Molmasse  $M_i$

$m_i$  Gesamtmasse der Moleküle mit der Molmasse  $M_i$

Die aus der GPC-Messung erhaltenen Molmassenverteilungskurven sind auf eine Fläche von 1 normiert, wodurch die Einflüsse der injizierten Probenmenge auf die Signalintensität zunächst eliminiert werden.

Zur besseren Beurteilung der Molmassenentwicklung im Verlaufe der Polymerisation hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Molmassenverteilungen entsprechend der in der Polymerisation erhaltenen Masse Polymer jeder Probe zu skalieren. Dazu werden die Molmassenverteilungen mit dem Feststoffgehalt *FSG* der jeweiligen Probe multipliziert. Dieser Feststoffgehalt beinhaltet neben dem neu gebildeten Polymer auch den ggf. enthaltenen Makroinitiator.

$$FSG = 100 \frac{m_p}{m_{\text{Probe}}} \quad (24)$$

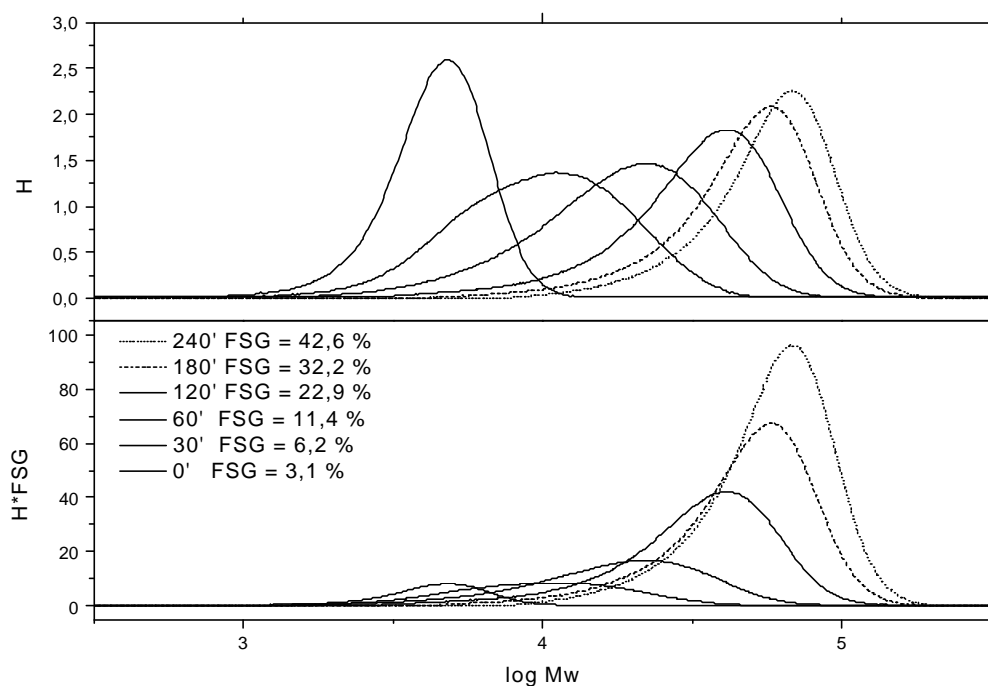


Abb. 18: Molmassenverteilungen des Styrolmakroinitiatorpolymerisation B089; oben: Rohdaten auf Fläche 1 normiert, unten: skaliert durch Multiplikation mit dem Feststoffgehalt

### Elementaranalyse

Für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Produkte kam das Gerät *Vario EL* der Firma *Elementar Analysensysteme* zum Einsatz. Es wurden die Massenanteile von C, H, N bzw. O bestimmt.

Aus dem gemessenen Massenanteil des jeweiligen Elementes (E) in der Polymerprobe wurden die Molenbrüche  $x$  der enthaltenen Monomere berechnet.

Für eine Probe, die sich aus den Monomeren A und B zusammensetzt, wobei nur A das gemessene Element E enthält, gilt folgende Formel:

$$x_A = \frac{\frac{w_E}{M_{E,A}}}{\frac{w_E}{M_{E,A}} + \frac{1}{M_B} - \frac{w_E M_A}{M_B M_{E,A}}} \quad x_B = 1 - x_A \quad (25, 26)$$

Für den Fall, dass beide Monomere das betrachtete Element E enthalten gilt:

$$x_A = \frac{\frac{w_E - w_{E,B}}{(w_{E,A} - w_{E,B})M_A}}{\frac{w_E - w_{E,B}}{(w_{E,A} - w_{E,B})M_A} + \frac{1}{M_B} - \frac{w_E - w_{E,B}}{(w_{E,A} - w_{E,B})M_B}} \quad (27)$$

$w_E$	<i>gemessener Massenbruch des Elementes E in der Probe</i>
$w_A, w_B$	<i>Massenbruch der Monomere in der Probe</i>
$M_A, M_B$	<i>Molmassen der Monomere</i>
$M_{E,A}$	<i>Masse des Elementes E in 1 mol des Monomers A</i>
$w_{E,A} w_{E,B}$	<i>Massenbruch des Elementes E im Monomer A bzw. B</i>
$x_A, x_B$	<i>Molenbruch der Monomere A bzw. B in der Probe</i>

In den Fällen, in denen Monomer A eine Funktionalität für Pfropfreaktionen darstellte, wurde aus den erhaltenen Molenbrüchen und der zahlenmittleren Molmasse des Polymers auch die Anzahl der Funktionalitäten je Polymerkette  $N_{br}$  berechnet, die der späteren Pfropfzweigzahl entspricht:

$$N_{br} = \frac{M_n}{M_A + \frac{x_B M_B}{x_A}} \quad (28)$$

### NMR Nuclear Magnetic Resonance

Es wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit einem 200 MHz-Gerät der Firma *Bruker* (*Avance DPX 200*) aufgenommen. Es wurden Lösungen von ca. 20 mg Probe in etwa 1 mL deuteriertem Chloroform mit 1 % Tetramethylsilan als innerer Standard vermessen.

Aus den integrierten Signalen wurde die Zusammensetzung ausgewählter Styrol-Acrylat-Copolymere berechnet (Abb. 19). Signal *a* ist hierbei den fünf aromatischen Protonen des Styrols zuzuordnen. Signal *b* enthält die drei aliphatischen Protonen von Styrol und die Protonen des Acrylates. Die Anzahl der Wasserstoffatome am Styrol berechnet sich demnach zu  $n_{H,S} = 8a/5$ . Für das Acrylat ergibt sich  $n_{H,A} = b - 3a/5$ . Aus diesen Werten wurde das Molverhältnis von Styrol und Acrylat berechnet.

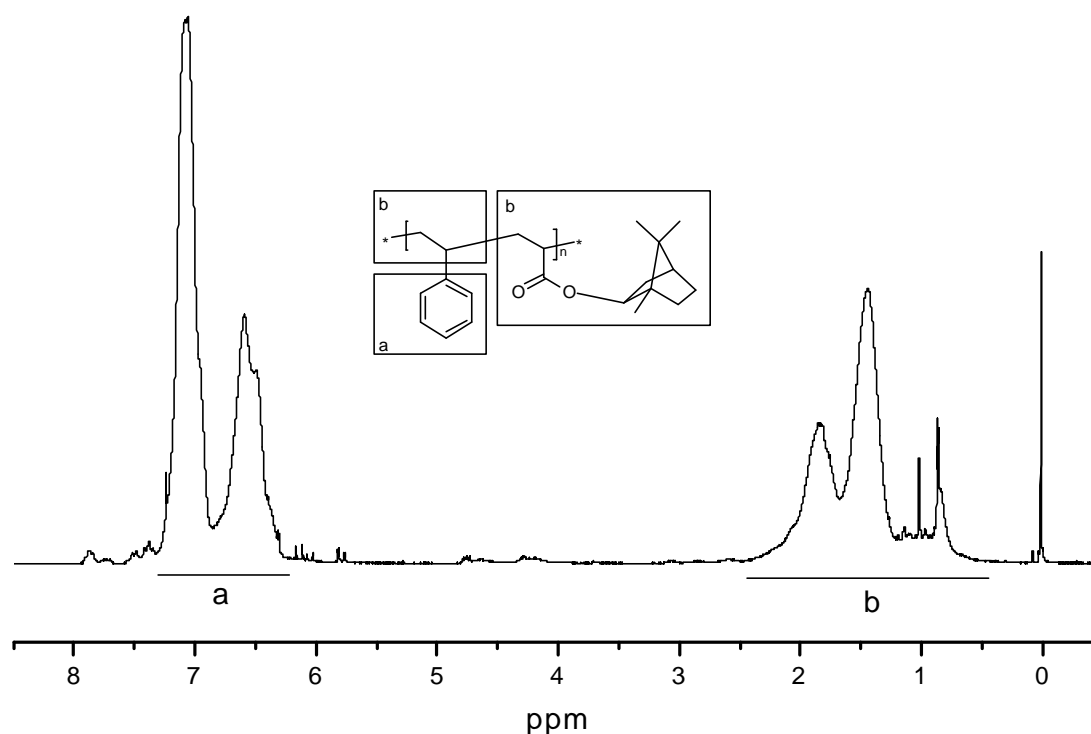


Abb. 19: Auswertung der NMR-Spektren zur Bestimmung der Zusammensetzung von Styrol-Acrylat-Copolymeren

### DSC Differential Scanning Calorimetry

Das thermische Verhalten der hergestellten Polymere wurde mit einer *DSC 820* bzw. *DSC 30* der Firma *Mettler Toledo* analysiert. Jeweils 10 mg Probe wurden in Tablettenform in einem Aluminiumtiegel unter Stickstoffatmosphäre vermessen. Die Temperaturerhöhung erfolgte mit 10 bzw. 20 K/min. Um für alle Proben einheitliche Ausgangsbedingungen zu schaffen wurde zunächst auf 200 °C aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt. Die Glastemperaturen wurden aus den Wendepunkten der zweiten Aufheizkurve bestimmt.

### FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Die Infrarotspektren wurden mit einem Gerät der Firma *Biorad (FTS 7000)* aufgenommen. Die Proben wurden als Feststoffe ohne weitere Aufarbeitung in einer Photoakustik-Messzelle der Firma *MTEC* vermessen. Die Messungen erfolgten unter Heliumatmosphäre im Bereich von 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  bei 64 Scans je Messung.





## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 N-Oxyl kontrollierte Copolymerisation von Styrol mit Acrylsäurederivaten

#### 4.1.1 Übersicht

Acrylate stellen eine attraktive Gruppe von Comonomeren für Styrol dar, was auf ihren Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Copolymere (Glastemperatur, Löslichkeit, Elastizitätsmodul) einerseits und die Reaktivität, z.B. bei Funktionalisierungen, andererseits zurückzuführen ist. Der erste Teil dieser Arbeit umfasst die N-Oxyl kontrollierten Copolymerisationen von Styrol mit N-Acryloylmorpholin (AMo), 2-Ethoxyethylacrylat (EOEA), Isobornylacrylat (iBoA) und Acrylsäure (AS).

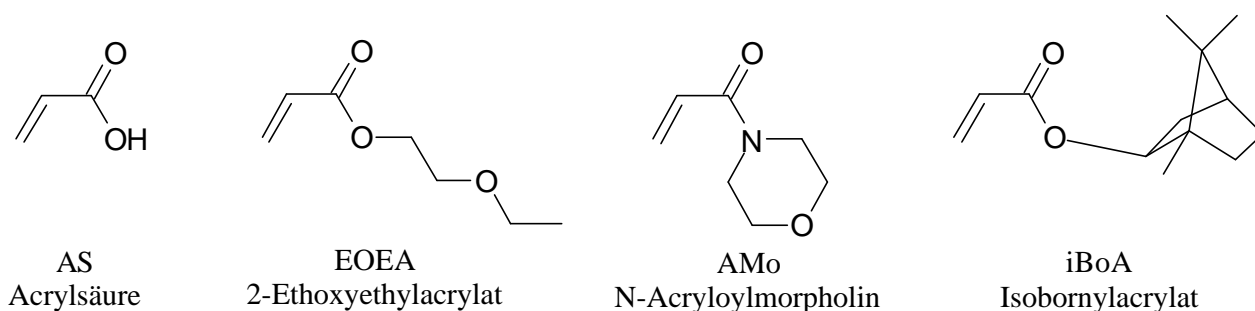


Abb. 20: Zur Copolymerisation mit Styrol eingesetzte Acrylsäurederivate

Die Polymerisationen wurden als Ampullenversuche bei 125 °C durchgeführt und durch einen Polystyrolmakroinitiator ( $[MI] = 8 \text{ mmol/L}$ ,  $M_n = 3900 \text{ g/mol}$ ) gestartet. Die Vorteile gegenüber einer Initiierung mit BPO und TEMPO liegen im genau definierten Startzustand der Polymerisation. Konzentration und Verhältnis von initiiierenden und terminierenden Radikalen sind genau bekannt und die Einflüsse eines induzierten Zerfalls werden eliminiert. Weiterhin lassen sich die Polymere auf diese Weise schon bei sehr geringen Umsätzen isolieren und analysieren, da eine Fällung der Produkte durch den Polystyrolblock praktisch immer möglich ist.

#### 4.1.2 N-Acryloylmorpholin

N-Acryloylmorpholin ist das einzige Amid unter den hier betrachteten Monomeren, des Weiteren zeichnet es sich durch eine hohe Glastemperatur aus (Homopolymer: 148 °C<sup>87</sup>).

Die Zeitabhängigkeit des Umsatzes (Abb. 21) ist für die Polymerisationen mit 0 – 70 mol% AMo nahezu identisch; der Verlauf ist linear und der Anstieg fast konstant. Bei 90 mol% AMo wurde die Polymerisation signifikant schneller. Die Polymerisation in 100 % AMo verlief zu schnell, um zeitabhängige Untersuchungen vorzunehmen. Die Auftragung der Bruttogeschwindigkeit gegen den Acrylatanteil (Abb. 22) veranschaulicht dieses Verhalten. Die Werte für  $v_{br}$  bewegten sich zunächst zwischen 9 und 11 %/h, um schließlich auf 25 %/h anzusteigen.

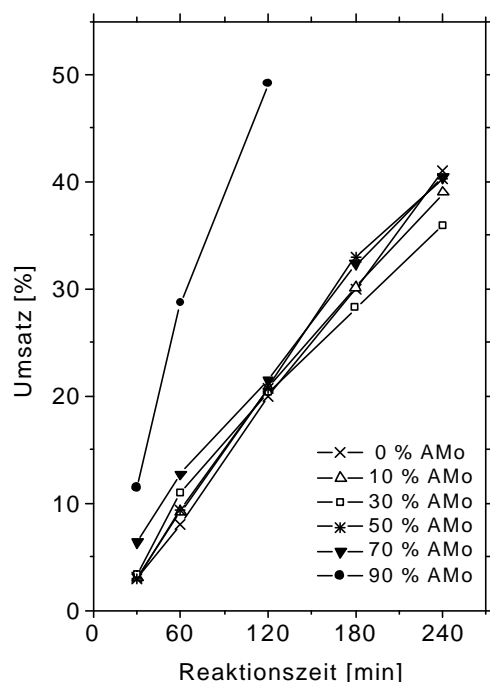


Abb. 21: Umsatz-Zeit-Verhalten der N-Oxyl kontrollierten S-AMo-Copolymerisation (Versuche: B089, B095, B096, B097, B109, B110)

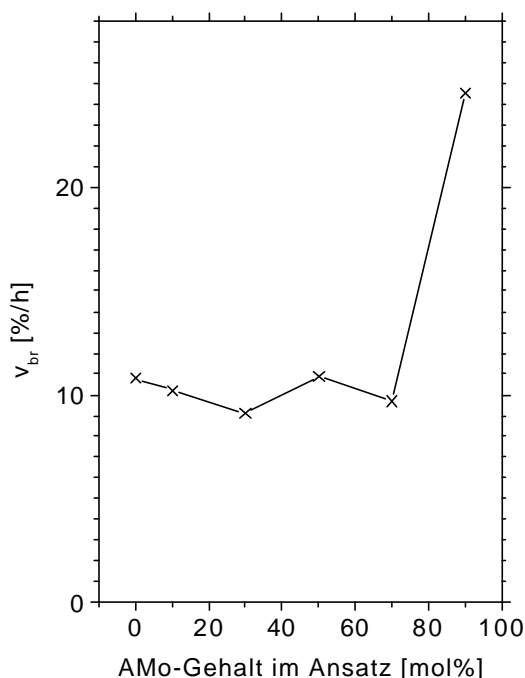


Abb. 22: Bruttogeschwindigkeit der N-Oxyl kontrollierten S-AMo-Copolymerisation in Abhängigkeit vom Monomerverhältnis

Die Molmassenverteilungen der Produkte (Abb. 23) zeigten bereits bei 70 mol% AMo Abweichungen vom kontrollierten Verhalten. Im Bereich von 0 – 50 mol% AMo stiegen die zahlenmittleren Molmassen noch linear an und die Polydispersitäten lagen – abgesehen von den üblichen Schwankungen im Anfangsstadium der Polymerisation – unterhalb der Grenze von 1,5.

Die Zunahme der Molmassen wurde bei 70 bzw. 90 mol% AMo geringer, was auf einen erhöhten Anteil abgebrochener, kurzer Ketten in Folge der Disproportionierung zurückzuführen ist. Die Polydispersitäten erhöhten sich dem ent-

sprechend auf 1,5 bis 1,8. Ein kontrollierter Verlauf der Polymerisation konnte also bis zu einem maximalen AMo-Anteil von 50 mol% erreicht werden.

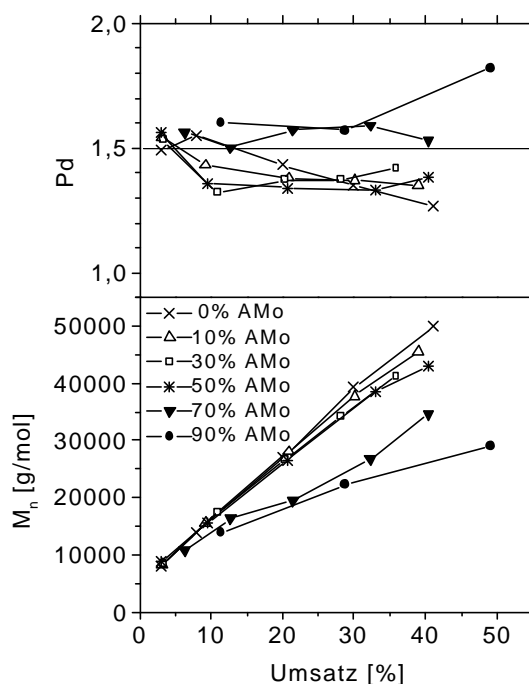


Abb. 23: Zahlenmittlere Molmassen und Polydispersitäten der S-AMo-Copolymere als Funktion des Umsatzes

Aus den Proben mit geringen Umsätzen wurde über den Stickstoffgehalt und die Molmassen die Zusammensetzung des Copolymerblockes bestimmt und ein Copolymerisationsdiagramm erstellt (Abb. 24).

Die Bestimmungen wurden mehrfach durchgeführt, die erhaltenen Werte zeigten aber teilweise beachtliche Schwankungen. Oberhalb von 60 mol% AMo konnten keine sinnvollen Messpunkte erhalten werden. Der Grund für dieses Verhalten ist im Messverfahren zu suchen. Es wirkten sich hier sowohl die Abweichungen der Elementaranalyse als auch der GPC aus. Letztere verursachte insbesondere bei hohen Acrylatgehalten Probleme, da die Molmassen gegen einen Polystyrolstandard kalibriert wurden. Darüber hinaus waren die bei geringen Umsätzen gemessenen Änderungen der Molmasse gegenüber dem Makroinitiator gering und daher verstärkt fehlerbehaftet.

Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurden zwei Messpunkte ausgeklammert (Kreuz), bei den mehrfach bestimmten Polymerzusammensetzungen musste zunächst der Mittelwert gebildet werden, der dann zur Berechnung der  $r$ -Werte verwendet wurde. Die Bestimmung erfolgte nach Kelen-Tüdös. Die erhaltenen Werte betrugen  $r_{AMo} = 0,52 \pm 0,44$  und  $r_S = 0,59 \pm 0,18$  bei einem Korrelationskoeffizienten von  $R = 0,95$ .

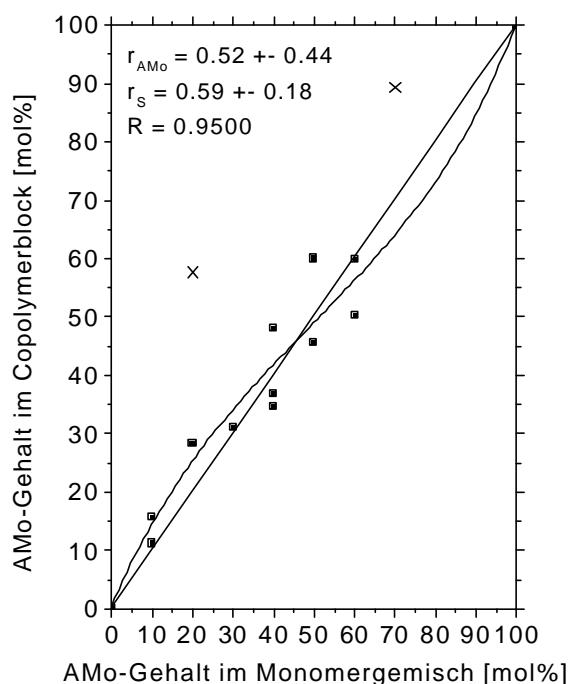


Abb. 24: Copolymerisationsdiagramm für die SFRP von AMo und S; für die Berechnung der  $r$ -Werte wurden zwei Messpunkte ausgeklammert (Kreuz), Versuche B268-274

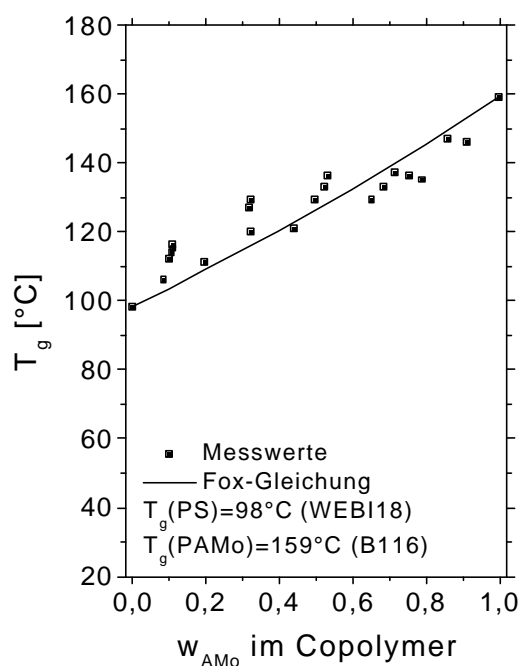


Abb. 25: Glastemperaturen der S-AMo-Copolymere in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung, Versuche B095, B096, B097, B109, B110, B116

Die Copolymere wurden in der DSC auf ihr thermisches Verhalten untersucht. Es wurde jeweils nur ein Glasübergang festgestellt, was auf homogene Polymerproben schließen lässt. Die Messwerte sind in Abb. 25 in Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung dargestellt. Sie stimmen mit den Werten aus der Fox-Gleichung in akzeptabler Genauigkeit (ca.  $\pm 10$  K) überein. In die Fox-Gleichung wurden hier die experimentell bestimmten Glastemperaturen der Homopolymere (PS: WEBI18,  $T_g = 98$  °C und PAMo: B116,  $T_g = 159$  °C) eingesetzt.

#### 4.1.3 2-Ethoxyethylacrylat

Mit 2-Ethoxyethylacrylat ergibt sich die Möglichkeit, die Glastemperatur des Copolymers stark zu senken. Das EOEA-Homopolymer hat einen  $T_g$ -Wert von  $-49$  °C.<sup>87</sup>

EOEA zeigte in der N-Oxyl kontrollierten Copolymerisation mit Styrol bis zu einem Verhältnis von S : EOEA = 40 : 60 ein invariantes, lineares Umsatz-Zeit-Verhalten (Abb. 26), bei höherem Acrylatanteil lagen die Umsätze um ca. 5 –

10 % höher. Die Bruttogeschwindigkeiten (Abb. 27) schwankten nur leicht zwischen 9 und 11 %/h. Bei 70 mol% EOEA wurde ein leichter Anstieg von  $v_{br}$  auf 14 %/h beobachtet. Mit weiterer Erhöhung der EOEA-Konzentration wurde die Polymerisation zu schnell, um zeitabhängige Untersuchungen durchzuführen.

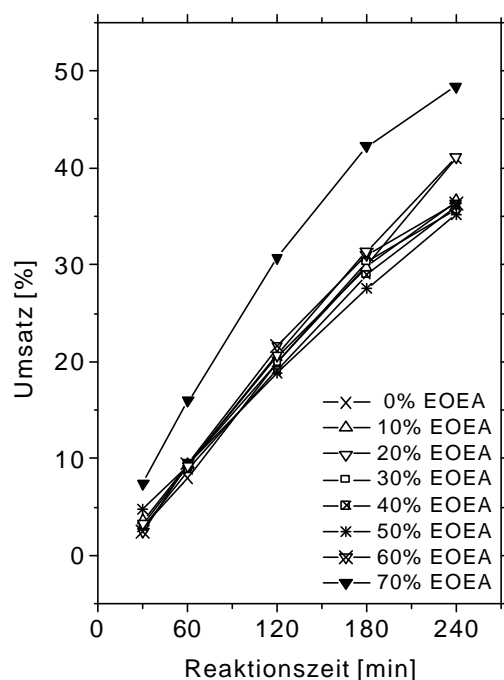


Abb. 26: Umsatz-Zeit-Verhalten der N-Oxyl kontrollierten S-EOEA-Copolymerisation (Versuche: B098, B099, B100, B122, B123, B124, B125)

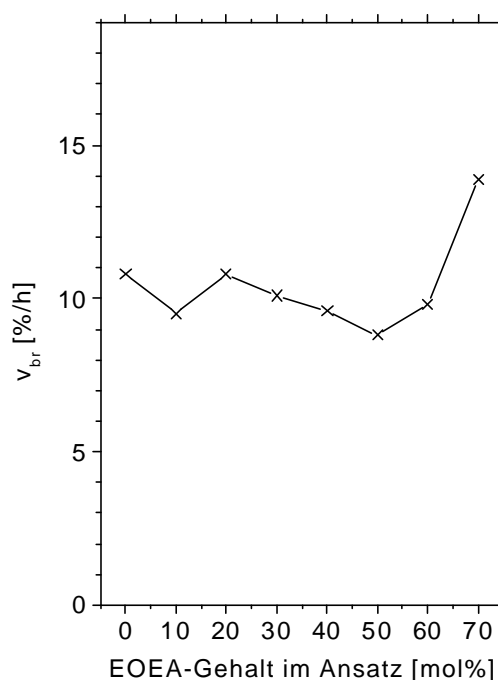
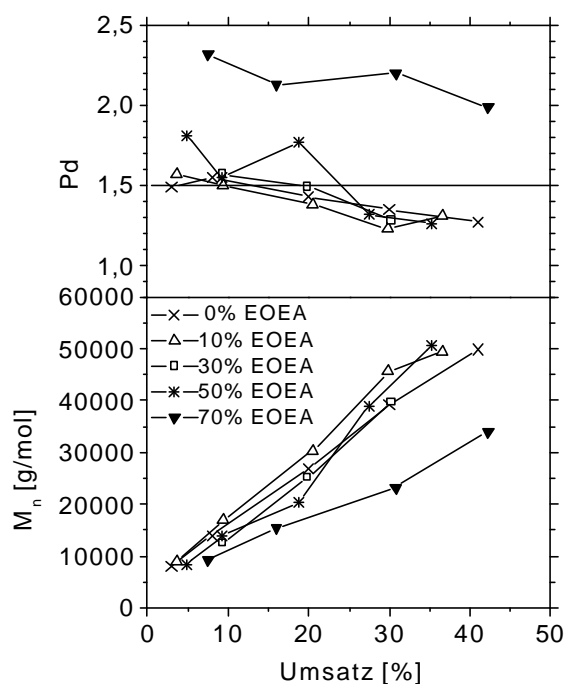


Abb. 27: Bruttogeschwindigkeit der N-Oxyl kontrollierten S-EOEA-Copolymerisation in Abhängigkeit vom Monomerverhältnis

Die Molmassenverteilungen (Abb. 28) zeigten ein entsprechendes Verhalten. Bis 50 mol% EOEA stiegen die  $M_n$ -Werte wie beim Vergleichsversuch mit Styrol und die Polydispersitäten lagen abgesehen von wenigen Ausnahmen unterhalb von 1,5. Bei 70 mol% EOEA wurden geringere Molmassen und erhöhte Polydispersitäten erhalten, was hier wie schon bei AMo auf einen höheren Anteil toter, kürzerer Ketten in Folge von Disproportionierungen zurückzuführen ist. Die maximale EOEA-Konzentration, bei der eine kontrollierte Polymerisation erreicht wurde, lag hier ebenfalls bei 50 mol%.

Abb. 28: Zahlenmittlere Molmassen und Polydispersitäten der S-EOEA-Copolymere als Funktion des Umsatzes (Versuche: B098, B099, B100, B122)



Das Copolymerisationsdiagramm (Abb. 29) wurde hier unter Verwendung der Sauerstoffgehalte erstellt. Nach Kelen-Tüdös wurden  $r$ -Werte von  $r_{EOEA} = 0,54 \pm 0,33$  und  $r_S = 0,56 \pm 0,29$  bei einem Korrelationskoeffizienten von  $R = 0,8868$  erhalten.

Die Polymere zeigten wiederum jeweils nur einen Glasübergang (Abb. 30), es handelte sich also um homogene Proben. Die Messwerte stimmten mit den berechneten Werten aus der Fox-Gleichung überein. Zur Berechnung wurden die gemessenen Glastemperaturen der Homopolymere eingesetzt (PS: WEBI18,  $T_g = 98$  °C und PEOEA: B117,  $T_g = -40$  °C).

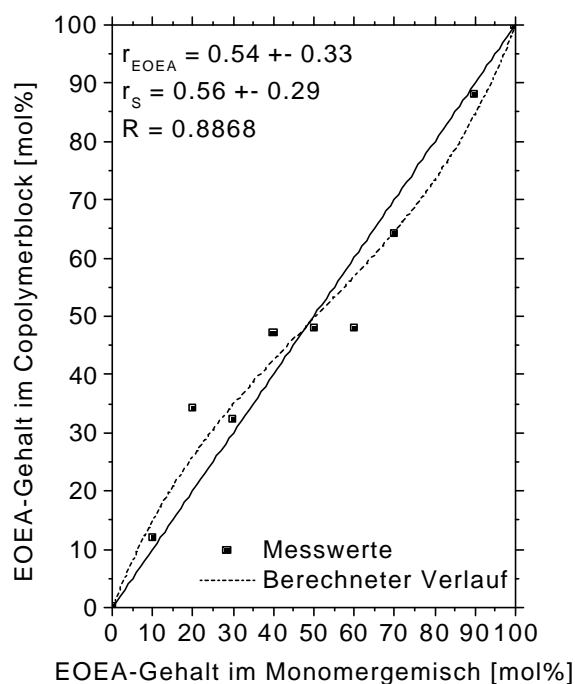


Abb. 29: Copolymerisationsdiagramm für die SFRP von EOEA und S, Daten siehe Anhang Kap. 7.1.3

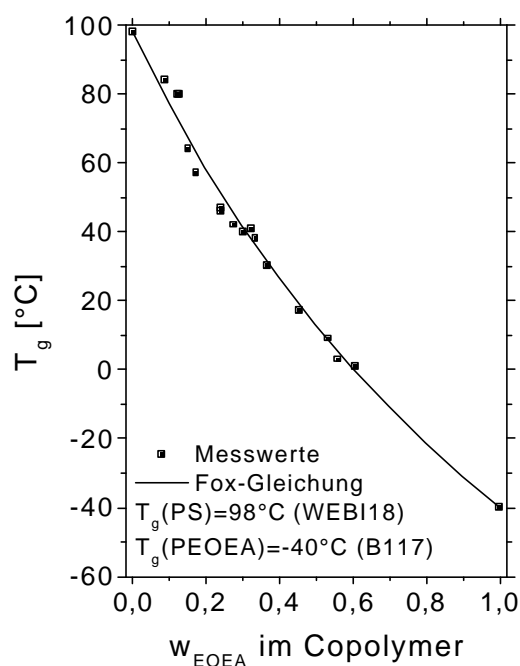


Abb. 30: Glasktemperaturen der S-EOEA-Copolymere in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung (Versuche B098, B099, B100, B117, B122, B123, B125)

#### 4.1.4 Isobornylacrylat

Isobornylacrylat zeichnet sich durch einen voluminösen, unpolaren Bicyclus als Substituenten aus. Die physikalischen Eigenschaften (Polarität, Löslichkeit, Fällungsverhalten, Glasktemperatur) haben große Ähnlichkeit mit Styrol.

Das Umsatz-Zeit-Verhalten (Abb. 31) war bei allen gewählten Monomermischungen nahezu linear, es kam aber bei steigendem Acrylatgehalt zu einem starken Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit (Abb. 32). Bei 70 und 90 mol% iBoA lagen die Umsätze bereits so niedrig, dass eine Auswertung und Charakterisierung der Produkte nicht mehr sinnvoll war.

Die Entwicklung der Molmassen und Polydispersitäten (Abb. 33) lässt zunächst auf einen vollständig kontrollierten Verlauf aller Polymerisationen schließen. Die Molmassen stiegen linear mit dem Umsatz und die Polydispersitäten lagen fast ausnahmslos unterhalb von 1,5. Es kann allerdings trotzdem nur bis 50 mol% iBoA von einer kontrollierten Polymerisation ausgegangen werden, da oberhalb dieses Wertes kaum noch eine Polymerisation stattfand.

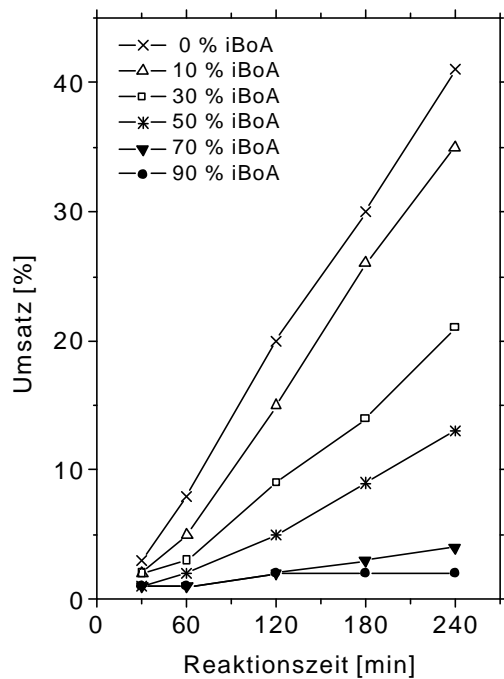


Abb. 31: Umsatz-Zeit-Verhalten der N-Ox-yl kontrollierten SiBoA-Copolymerisation (Versuche: B090 - B094)

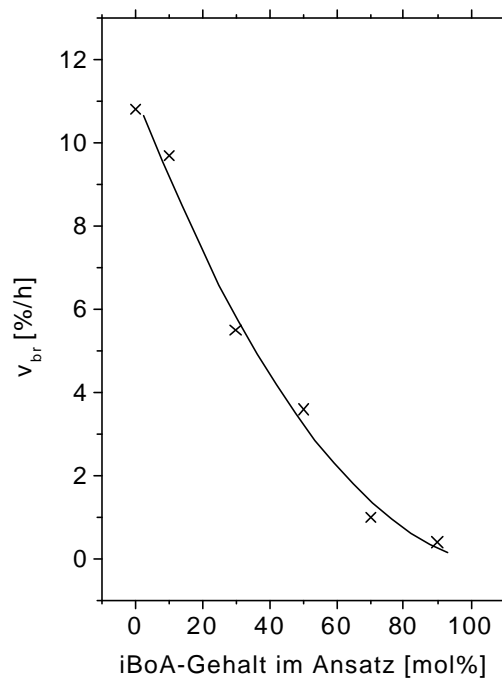


Abb. 32: Bruttogeschwindigkeit der N-Ox-yl kontrollierten SiBoA-Copolymerisation in Abhängigkeit vom Monomerverhältnis

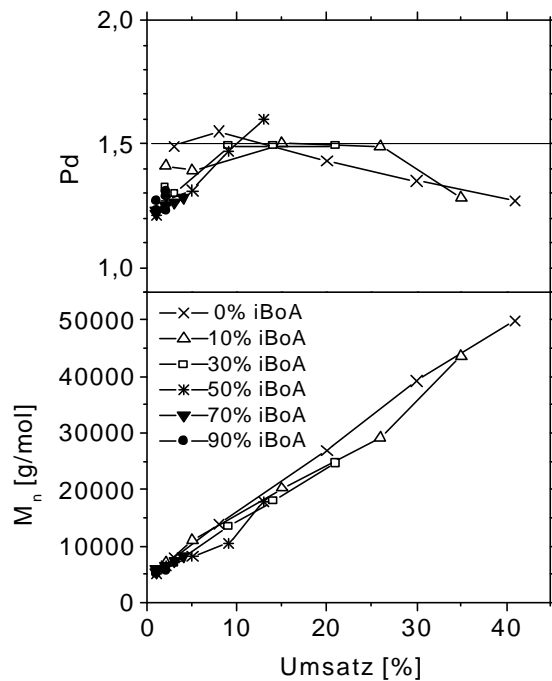


Abb. 33: Zahlenmittlere Molmassen und Polydispersitäten der SiBoA-Copolymere als Funktion des Umsatzes

Im Copolymerisationsdiagramm (Abb. 34) sind sowohl die radikalische als auch die kontrollierte radikalische Polymerisation dargestellt. Im Rahmen der



Messgenauigkeit wurden erwartungsgemäß für beide Verfahren gleiche  $r$ -Werte erhalten (Tab. 3).

Tab. 3: Copolymerisationsparameter für die radikalische und kontrollierte radikalische Copolymerisation von Styrol und iBoA, Berechnung nach Kelen-Tüdös

	FRP	SFRP
$r_{iBoA}$	0,35 +/- 0,15	0,81 +/- 0,46
$r_S$	0,53 +/- 0,17	0,67 +/- 0,22
$R$	0,9791	0,9827

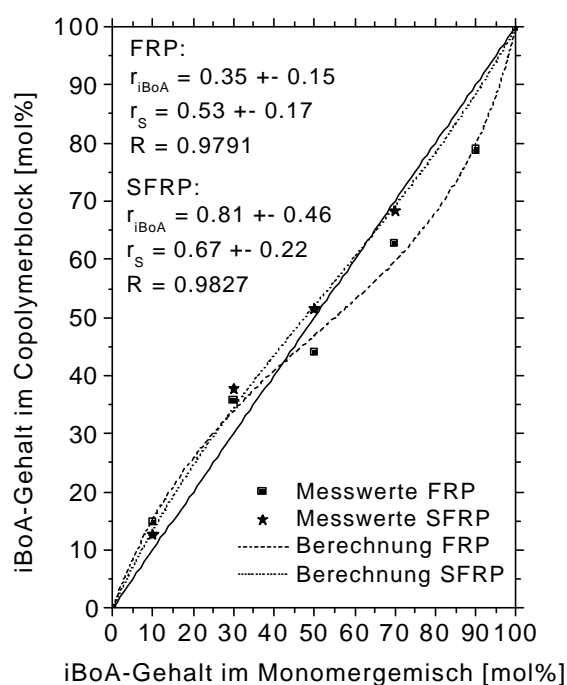


Abb. 34: Copolymerisationsdiagramm für die FRP und die SFRP von iBoA und S, Daten siehe Anhang Kap. 7.1.3

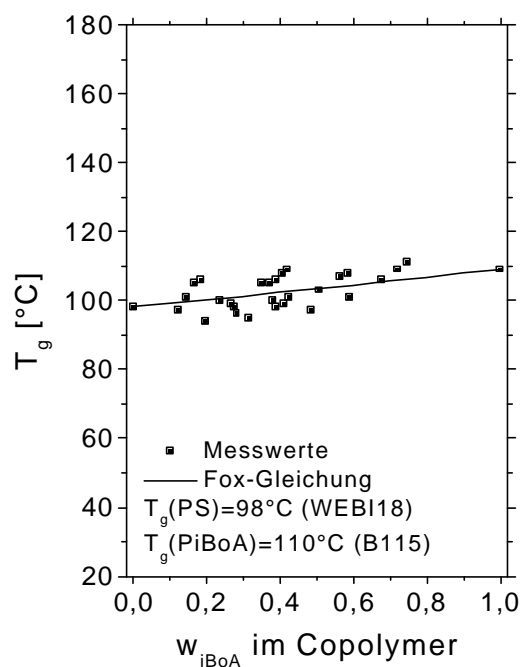


Abb. 35: Glastemperaturen der S-iBoA-Copolymere in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung, Versuche B090 – B094, B107, B108, B115, B118

Die Glastemperaturen (Abb. 35) änderten sich hier in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung nur wenig, da die Homopolymere fast gleiche  $T_g$ -Werte haben. In die Fox-Gleichung wurden wiederum die gemessenen Werte der Homopolymere (PS: WEB18,  $T_g = 98^\circ\text{C}$  und PiBoA: B115,  $T_g = 110^\circ\text{C}$ ) eingesetzt.

### Ausnahmefall Isobornylacrylat

Das Polymerisationsverhalten von iBoA unterschied sich deutlich von dem der anderen untersuchten Monomere. Während bei EOEA und AMo die Polymerisationsgeschwindigkeit mit steigendem Acrylatgehalt zunächst konstant blieb, um ab einem bestimmten Grenzwert anzusteigen, wurde im Falle von iBoA ein kontinuierlicher Abfall von  $v_{br}$  erhalten.

Es lag nahe, den auffälligsten Unterschied – den sterisch anspruchsvollen Isobornylrest – für dieses Verhalten verantwortlich zu machen. Eine räumliche Abschirmung des aktiven Kettenendes könnte den Zugang weiterer Monomereinheiten und damit eine Polymerisation unterdrücken. Diese Theorie wurde durch die radikalische Polymerisation von iBoA widerlegt. Isobornylacrylat konnte problemlos homopolymerisiert und im gesamten Konzentrationsbereich mit Styrol copolymerisiert werden (Versuche B206 – B210). Eine sterische Hinderung, die die kontrollierte radikalische Polymerisation verhindert, hätte auch die normale Polymerisation unterdrücken müssen.

Um weitere Aufschlüsse über das Reaktionsverhalten von iBoA zu gewinnen, wurden Abbruchversuche<sup>a</sup> mit den Acrylaten iBoA, EOEA und AMo durchgeführt. Die Acrylate wurden jeweils mit einem Polystyrolmakroinitiator in der üblichen Konzentration (8 mmol/L) unter Zusatz variierender Mengen OH-TEMPO bis zur Umsatzkonstanz polymerisiert (24 h).

Die erhaltenen Polymerisationsgrade geben Aufschluss über das Ausmaß der Abbruchreaktionen zwischen Terminator und aktivem Kettenende. Die Radikalkonzentration wird in diesem System nur durch die Dissoziation des eingesetzten Makroinitiators und durch die Abbruchreaktionen bestimmt. Da als Monomer nur das jeweilige Acrylat eingesetzt wurde, konnte der Einfluss einer thermischen Initiierung vernachlässigt werden. Unter Annahme eines bimolekularen Reaktionsmechanismus (Abb. 36) bewirkt eine Erhöhung der TEMPO-Konzentration eine Beschleunigung der Abbruchreaktion und damit einen Abbruch der Polymerisation bei geringeren Polymerisationsgraden.

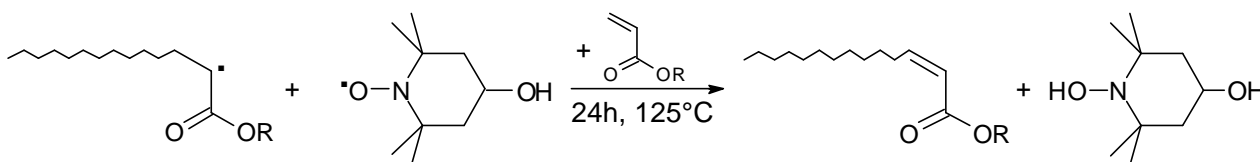


Abb. 36: Abbruchreaktion bei der SFRP von Acrylaten

<sup>a</sup> Formal lassen sich diese Versuche als Dead-End-Polymerisationen klassifizieren, da die Polymerisation dadurch zum Erliegen kommt, dass die initiierende Spezies verbraucht wird.

Die Bestimmung der Polymerisationsgrade konnte hier nicht durch die übliche Molmassenbestimmung erfolgen, da die zu messenden Änderungen unterhalb der Erfassungsgrenze der GPC lagen. Alternativ wurde hier auf eine Doppelbestimmung mittels Elementaranalyse und NMR zurückgegriffen; beide Verfahren zeigten eine gute Übereinstimmung (Erläuterung siehe Kap. 3.3). Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt. Es ist jeweils die Anzahl der bis zum irreversiblen Abbruch eingebauten Monomereinheiten dargestellt.

Wurde – außer dem im Makroinitiator enthaltenen OH-TEMPO – kein weiterer Terminator zugesetzt, verlief die Polymerisation von EOEA und AMo bis zum quantitativen Umsatz, bei iBoA wurden jedoch nur ca. 12 Einheiten eingebaut. Bei Zusatz von OH-TEMPO brach die Polymerisation von iBoA praktisch sofort ab, während bei EOEA und AMo noch einige Einheiten eingebaut wurden. Es sind zwar auch zwischen EOEA und AMo Unterschiede feststellbar, die möglicherweise in der unterschiedlichen elektronischen Struktur beider Monomere (Amid bzw. Ester) begründet sind, das Verhalten von iBoA legt allerdings nahe, dass hier eine spezielle Reaktion mit dem Terminator stattfindet.

Tab. 4: Angelagerte Monomereinheiten bis zum irreversiblen Abbruch bei Variation der Konzentration an zusätzlichem Terminator  $[N]$ ;  $[MI] = 8 \text{ mmol/L}$ ,  $T = 125 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ , # = kein Abbruch vor 100 % Umsatz, (Versuche B138 - B143, B150 - 152)

$[N]$	0 mmol/L	2,5 mmol/L	5 mmol/L
iBoA	12	1,5	1,5
EOEA	#	5	2,5
AMo	#	10	3,5

Zur Aufklärung der Reaktion wurde versucht, die entstandenen Endgruppen zu analysieren. Die Produkte wurden mit  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, FTIR, MALDI-ToF und Elementaranalyse untersucht, es konnten aber keine signifikanten Veränderungen festgestellt werden.

Das Polymerisationsverhalten wäre auf Grund dieser Daten lediglich durch eine Gerüstumlagerung der Isobornylgruppe erklärbar, die unter Vernichtung von Polymerradikalen verlaufen müsste. Eine solche Reaktion wäre bei den verwendeten Analysemethoden nur im NMR sichtbar gewesen und war möglicherweise durch Überlagerung mit den Polystyrolsignalen nicht detektierbar.

Über den genauen Reaktionsverlauf können deshalb hier nur Vermutungen geäußert werden.

Es ist bekannt, dass TEMPO in der Lage ist, Wasserstoffatome unter Bildung von Hydroxylamin zu abstrahieren. Die Abstraktion der Rückgrat-Wasserstoffatome der iBoA-Endgruppe führt zum normalen Disproportionierungsabbruch (Kap. 2.2.5). Der Isobornylrest enthält zwei weitere tertiäre H-Atome (Abb. 37), bei denen eine Abspaltung möglich erscheint. Die Abstraktion des Wasserstoffes am Brückenkopfatom führt dabei zu einem Produkt, das sich nicht durch Umlagerung oder Radikalkombination intramolekular stabilisieren kann, während die Abspaltung des Wasserstoffes in Nachbarschaft der Estergruppierung zu einem Intermediat führt, das weitere Reaktionswege eröffnet.

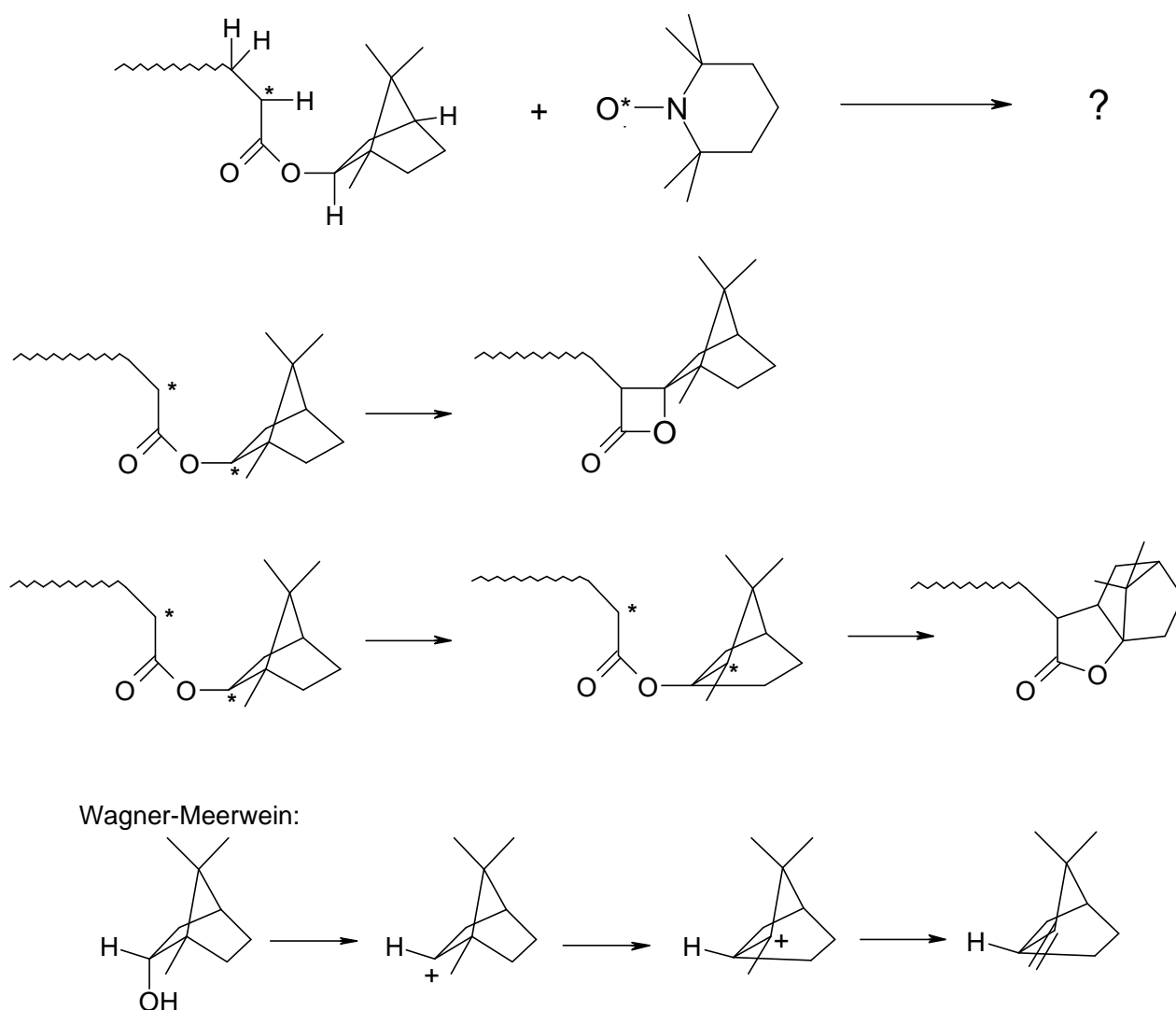


Abb. 37: Hypothesen zu Abbruchreaktionen von iBoA; Wagner-Meerwein-Umlagerung von Borneol zu Camphen<sup>88</sup>

Eine direkte Kombination mit dem Kettenradikal würde hier zu einem vergleichsweise gespannten Vierring führen. Es zeigt sich aber auch ein weiterer

Weg im Sinne der Wagner-Meerwein-Reaktion. Eine derartige Umlagerung würde nach Radikalkombination unter Ringschluss zu einer fast spannungsfreien tricyclischen Verbindung führen. Beide Reaktionen würden auch einen Radikalverlust erklären. Gegen letztere Theorie spricht die elektronische Struktur im Übergangszustand. Bei der Wagner-Meerwein-Reaktion liegt ein planares, tertiäres Carbokation vor, während für ein entsprechendes Radikal eine pyramidale Struktur zu erwarten wäre. Es müsste daher erst eine Inversion vollziehen. Eine solche Inversion ist jedoch insbesondere bei einer Temperatur von 125 °C durchaus denkbar.

#### 4.1.5 Acrylsäure

Die kontrollierte Copolymerisation von Styrol und Acrylsäure wurde untersucht, da die Acrylsäure auf Grund ihrer Reaktivität eine geeignete Gruppierung darstellt, um später Funktionalitäten in das Polymer einzufügen. Veresterungen sowie Umsetzungen zu Perestern und zum Säurechlorid sind möglich. Die Polymerisation wurde im Bereich von 0–20 mol% Acrylsäure im Ansatz untersucht. Bei höheren Konzentrationen konnte kein kontrollierter Polymerisationsverlauf erreicht werden.

Die erhaltenen Umsätze (Abb. 38) zeigten einen linearen Anstieg mit der Zeit, die Bruttogeschwindigkeiten (Abb. 39) stiegen mit dem Acrylsäuregehalt stark an. Bei einem Verhältnis von S : AS = 80 : 20 verlief die Polymerisation bereits mit dreifacher Geschwindigkeit (30 %/h) gegenüber reinem Styrol.

Die Molmassen stiegen mit dem Umsatz linear an (Abb. 40). Im Vergleich zum Styrolversuch war aber generell eine Abweichung zu niedrigeren Molmassen zu beobachten. Der Molmassenanstieg mit dem Umsatz war bei 3–10 mol% AS nahezu konstant, bei 20 mol% AS wurde der Anstieg jedoch noch einmal signifikant geringer.

Die Polydispersitäten entsprechen diesem Verlauf. Es sind generell erhöhte *Pd*-Werte zu verzeichnen, eine weitere Erhöhung ist bei 20 mol% AS zu beobachten. Es kommt in allen Fällen zum typischen Anstieg der Polydispersität im Anfangsstadium der Polymerisation, gefolgt von einem Absinken im weiteren Verlauf. Die Grenze von *Pd* = 1,5 wurde aber nicht mehr unterschritten.

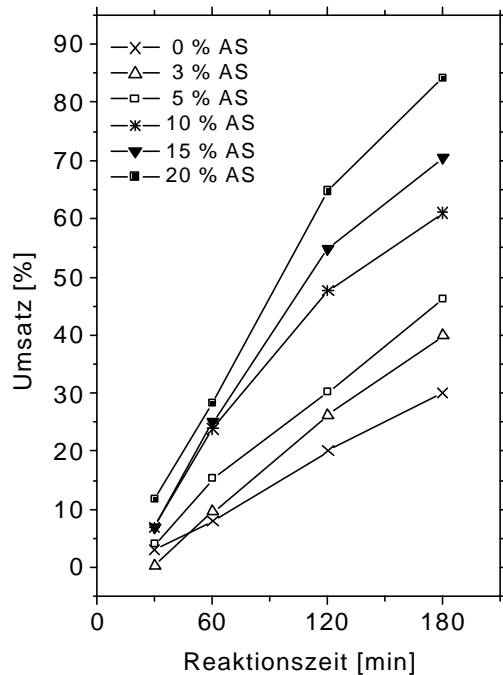


Abb. 38: Umsatz-Zeit-Verhalten der N-Oxyl kontrollierten S-AS-Copolymerisation (Versuche: B089, B223 – B227)

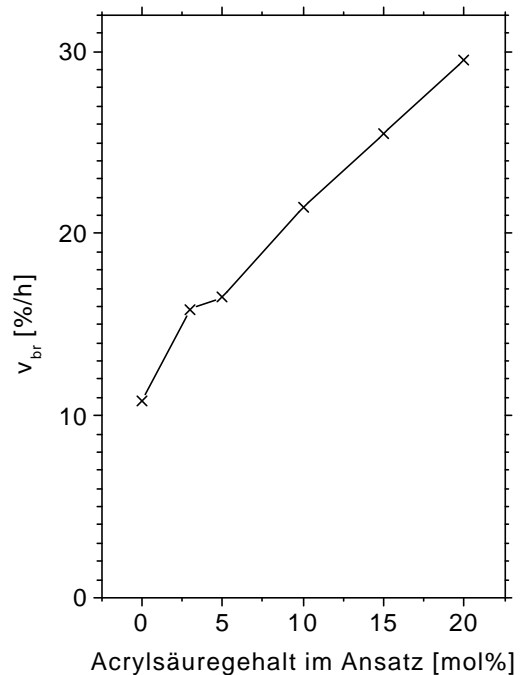


Abb. 39: Bruttogeschwindigkeit der N-Oxyl kontrollierten S-AS-Copolymerisation in Abhängigkeit vom Monomerverhältnis

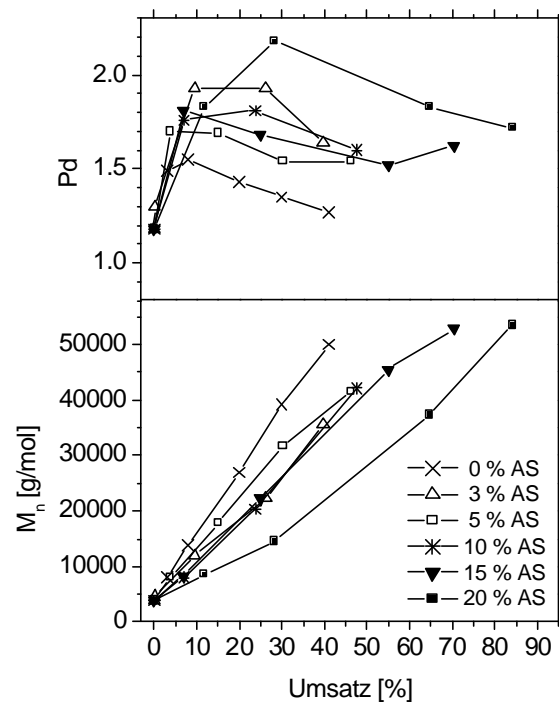


Abb. 40: Zahlenmittlere Molmassen und Polydispersitäten der S-AS-Copolymere als Funktion des Umsatzes

Der Verlauf der Copolymerisationen mit Acrylsäure unterscheidet sich von dem der Acrylate. Während bei AMo und EOEA die Nebenreaktionen erst bei hohen Acrylatanteilen so dominant wurden, dass der kontrollierte Reaktionsverlauf deutlich gestört wurde, war bei Acrylsäure sofort (bei 3 mol%) ein Einfluss zu verzeichnen.

Bereits eine geringe Säurekonzentration verursacht eine teilweise Protonierung der N-Oxyle des eingesetzten Makroinitiators und führt damit zu einer Verstärkung der Abbruchreaktionen (s. Kap. 2.2.4). Die weitere Verschlechterung der Polymerisationskontrolle bei 20 mol% AS kann in Analogie zum Verhalten von AMo und EOEA (bei jeweils 50 mol%) durch einen verstärkten Einfluss der Disproportionierung mit dem N-Oxyl gedeutet werden.

Ein Einfluss der Säure auf die thermische Initiierung von Styrol kann hier ausgeschlossen werden, da Acrylsäure einen zu hohen  $pK_a$ -Wert von 4,25 hat<sup>89</sup> (vgl. Kap. 2.2.4).

Die hier erhaltenen Polymere wurden nicht zur Berechnung von  $r$ -Werten heran gezogen, da nur ein sehr geringer Konzentrationsbereich untersucht werden konnte. Die Messdaten wurden aber im Vergleich mit Literaturdaten<sup>90</sup> in Abb. 41 dargestellt. Mit Ausnahme des Wertes bei 20 mol% AS stimmen die Daten gut überein.

Die Glas Temperaturen der Acrylsäurecopolymere (Abb. 42) können nicht durch die Fox-Gleichung beschrieben werden. Die Messpunkte liegen deutlich oberhalb der erwarteten Glas Temperaturen, stimmen aber im Bereich niedriger AS-Anteile mit experimentell bestimmten Literaturdaten nach Elias<sup>2</sup> überein. Diese Literaturdaten zeigen einen ausgeprägten konvexen Verlauf, der auf der unterschiedlichen Natur der Comonomere beruht und mit der Couchman-Theorie beschreibbar ist. Der gemessene Glasübergang von Polyacrylsäure (B003-1,  $T_g = 120\text{ °C}$ ) liegt deutlich niedriger als der eingezeichnete Literaturwert nach Elias<sup>2</sup> ( $T_g = 165\text{ °C}$ ). Pegoraro et al.<sup>91</sup> bestimmten einen wesentlich geringeren Wert von  $107\text{ °C}$ . Diese deutlichen Diskrepanzen könnten durch unterschiedlich starke Ausprägung von H-Brückenbindungen hervorgerufen worden sein.

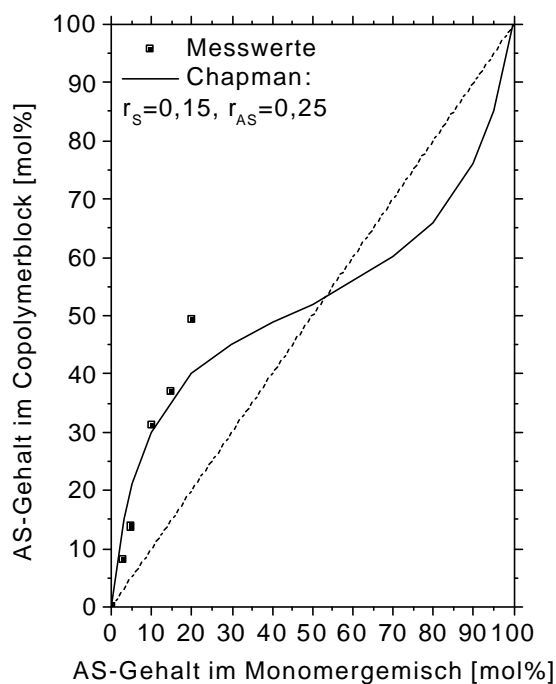


Abb. 41: Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation von AS und S; Linie = Literaturwerte der FRP, Quadrate = Messpunkte der SFRP, Daten siehe Anhang Kap. 7.1.3

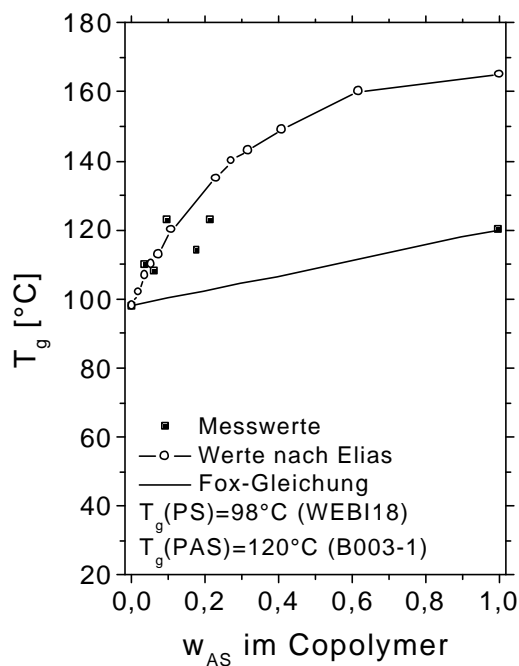


Abb. 42: Glastemperaturen in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung (Versuche: B223 – B227, B003-1)

#### 4.1.6 Einsatz der Produkte als Makroinitiatoren

Zur Bestätigung des lebenden Charakters der hergestellten Produkte wurden diese als Makroinitiatoren in Blockcopolymerisationen eingesetzt.

Die Makroinitiatoren stellen selbst bereits ein Diblockpolymer dar, welches sich aus einem Polystyrolblock und dem Poly(styrol-*co*-acrylat)block zusammensetzt. Für die folgenden Polymerisationen wurden die Makroinitiatoren in Styrol weiter polymerisiert, es wurden also Triblockpolymere der Struktur Polystyrol-*b*-poly(styrol-*co*-acrylat)-*b*-polystyrol hergestellt. Zu den verschiedenen eingesetzten Acrylaten wurde jeweils ein Polymer ausgewählt, welches auf Grund seiner Zusammensetzung und der Molmasse (bzw. Lösungsviskosität) für eine Verlängerungsreaktion geeignet erschien. Weiterhin wurde ein Vergleichsversuch mit einem Polystyrol-Makroinitiator durchgeführt.



Tab. 5: Ansatzdaten der Verlängerungsreaktionen der Makroinitiatoren,  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{MI}] = 8\text{ mM}$ ,  $S : A$  ist das eingesetzte molare Monomerverhältnis von Styrol und Acrylat bei der Herstellung der Makroinitiatoren

Versuch Nr.	MI Nr.	Acrylat	$M_n$ [g/mol]	S : A
B075	WeBi18	-	11600	100:0
B163	B132-4	AMo	41300	50:50
B173	B172	iBoA	24600	70:30
B232	B134-4	EOEA	39400	90:10
B338	B225-0,5	AS	8000	90:10

Abb. 43 zeigt die zeitliche Umsatzentwicklung der Blockpolymerisationen im Vergleich zu Versuch B075, der mit einem PS-MI gestartet wurde. Die zu beobachtenden Abweichungen lagen im Rahmen der Genauigkeit der gravimetrischen Umsatzbestimmung. Auf Grund der hohen und sehr unterschiedlichen Viskositäten der Reaktionslösungen sind aber auch tatsächliche Schwankungen der Polymerisationsgeschwindigkeit plausibel, die allerdings den kontrollierten Reaktionsverlauf nicht in Frage stellen.

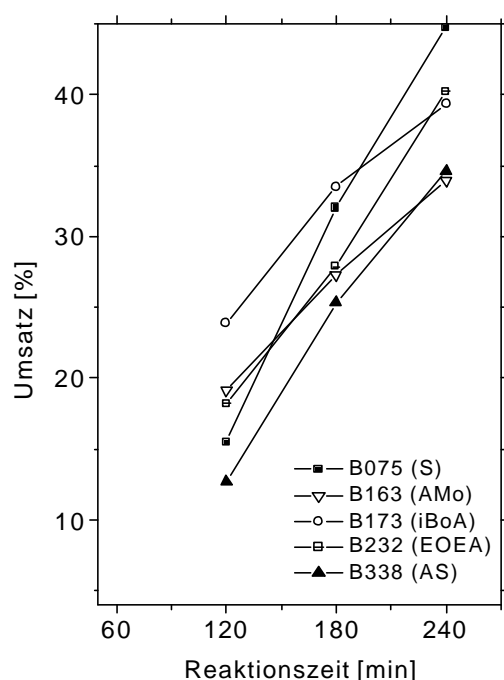


Abb. 43: Umsatz-Zeit-Verhalten der Blockpolymerisationen in Styrol mit verschiedenen Makroinitiatoren (Versuche: Tab. 5)

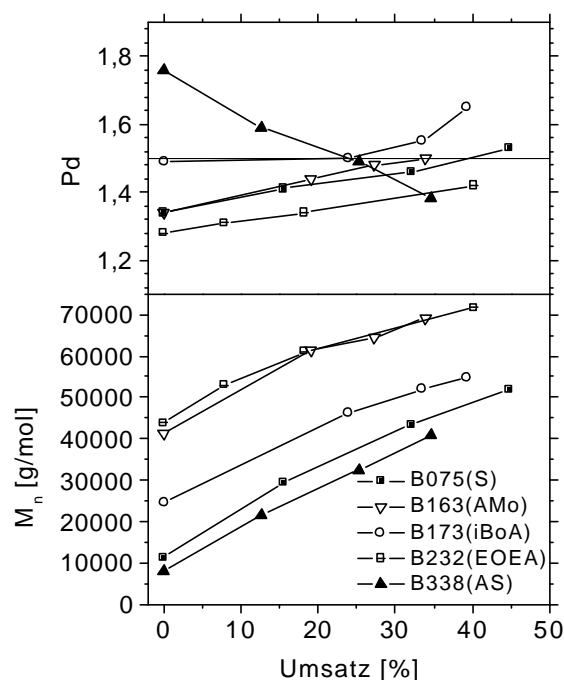


Abb. 44: Zahlenmittlere Molmassen und Polydispersitäten der Triblockpolymere als Funktion des Umsatzes

Die zahlenmittleren Molmassen (Abb. 44) stiegen in allen Fällen nahezu linear mit dem Umsatz an. Die Anstiege der Molmassen waren für alle betrachteten Polymerisationen etwa gleich, die Parallelverschiebung der Auftragungen begründet sich in den unterschiedlichen Molmassen der eingesetzten Makroinitiatoren.

Die Polydispersitäten blieben abgesehen von wenigen Ausnahmen unterhalb von 1,5 und bestätigten somit einen kontrollierten Reaktionsverlauf. Im Falle von Acrylsäure lag zu Beginn der Reaktion ein Polymer mit sehr hoher Polydispersität vor. Im Verlauf der Reaktion sank dieser Wert, was auf die engere Molmassenverteilung des neu gebildeten Polymers zurückzuführen ist.

Zur weiteren Beurteilung des Reaktionsverlaufes sollen die Molmassenverteilungen und deren Entwicklung betrachtet werden (Abb. 45 und Abb. 46). In allen Auftragungen ist entsprechend dem  $M_n$ - $U$ -Verhalten in Abb. 44 die Verschiebung des Maximums zu höheren Molmassen zu beobachten, alle Verteilungen sind monomodal. Die Auftragungen von AMo, EOEA und iBoA zeigen ein schwaches Tailing bei niedrigen Molmassen, welches beim Vergleichsversuch mit Styrol in gleichem Ausmaß zu beobachten ist. Bei AS ist hingegen eine deutliche Asymmetrie zu verzeichnen, die auf einen höheren „toten“ Anteil im Makroinitiator schließen lässt.

Einen Anhaltspunkt für den Anteil lebender Ketten im Makroinitiator gibt der Grad der Überlappung der Molmassenverteilungskurven des Makroinitiators und der Proben bei fortgeschrittenem Umsatz. Eine vollständige Separation der Signale lässt darauf schließen, dass sämtliche Ketten eine Polymerisation gestartet haben und daher bei höheren Molmassen detektiert werden.

Die MMV des Styrolversuches zeigt eine gute Separation, es kommt nur zu einer geringfügigen Überlappung. Bei allen anderen Versuchen liegen die Kurven des Makroinitiators zwar noch zum Teil außerhalb der Produktkurven, die Separation fällt aber deutlich schlechter aus.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen darauf schließen, dass alle Makroinitiatoren in der Lage waren, ein Kettenwachstum zu initiieren. Der Anteil aktiver Ketten ist aber deutlich geringer als im Falle von Styrol. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den für die Acrylate postulierten Abbruchreaktionen (Kap. 2.2.5), die zu irreversiblen Terminierungen führen.

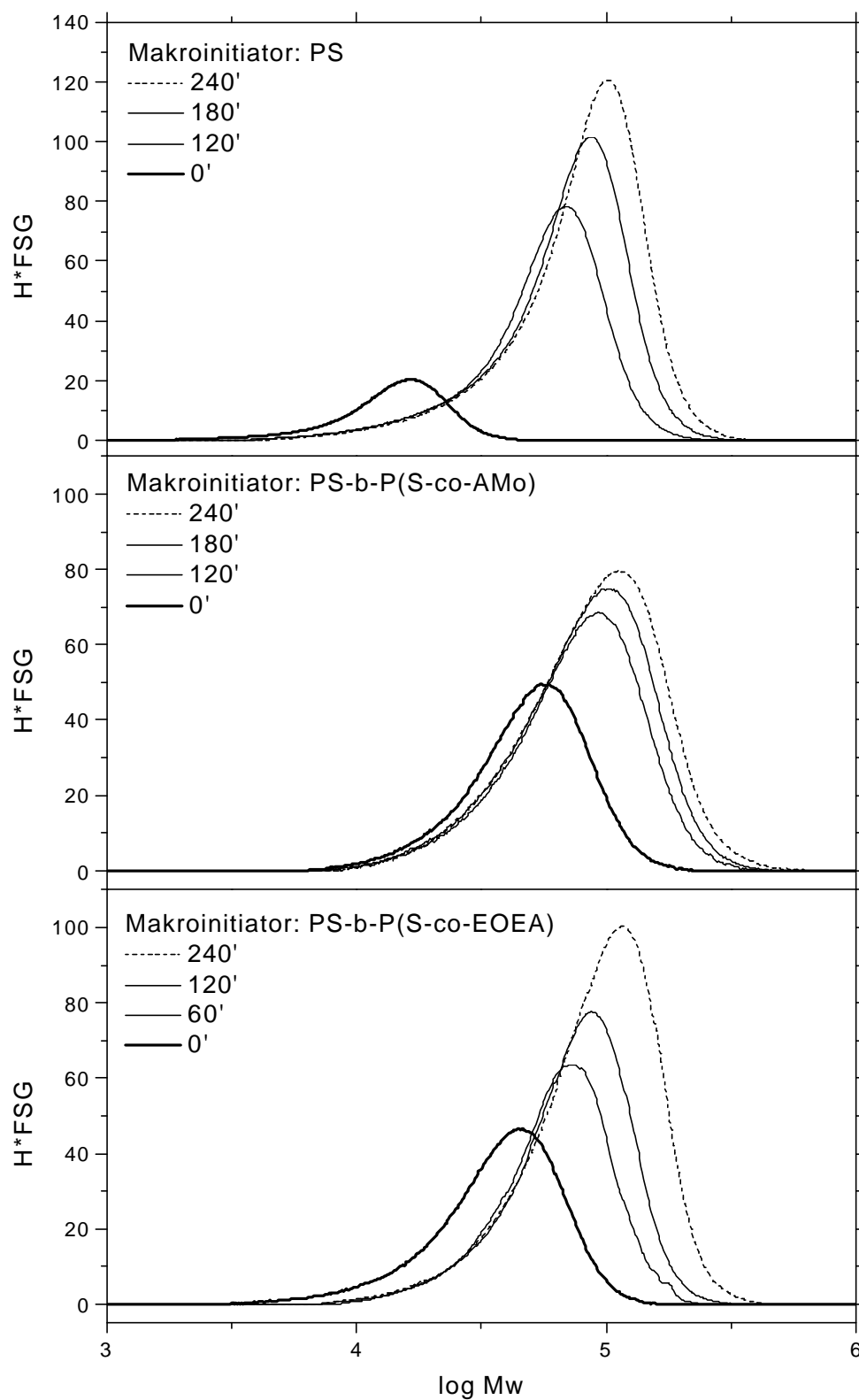


Abb. 45: Skalierte Molmassenverteilungen der Blockcopolymerisationen in Styrol mit verschiedenen Makroinitiatoren zu verschiedenen Reaktionszeiten (Versuche: MAB075 (Styrol), MAB163 (AMo), MAB232 (EOEA))

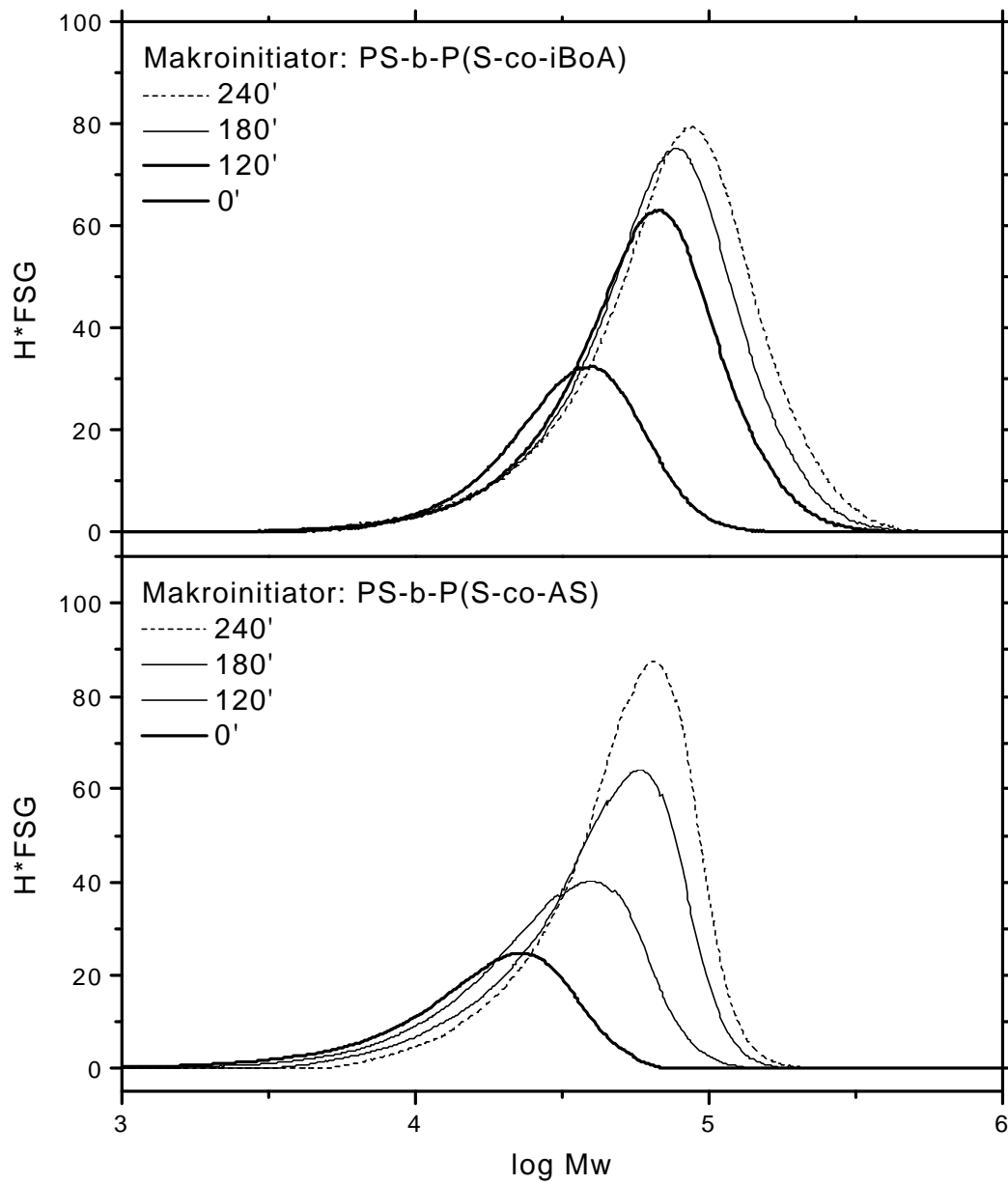


Abb. 46: Skalierte Molmassenverteilungen der Blockcopolymerisationen in Styrol mit verschiedenen Makroinitiatoren zu verschiedenen Reaktionszeiten (Versuche MAB173 (iBoA)) und MAB338 (AS))

#### 4.1.7 Zusammenfassung

Aus den vorgestellten Ergebnissen werden sowohl die Grenzen als auch die Potenziale der N-Oxyl kontrollierten Polymerisation der Acrylate deutlich. Die drei Acrylate (AMo, EOEA, iBoA) zeigten jeweils bei einem Monomerverhältnis von 50 : 50 Verluste in der Kontrolle, die sich durch erhöhte Polydispersitäten und Abweichungen in der Molmassenentwicklung zeigten. Im Fall von Acrylsäure traten diese Abweichungen bereits bei 3 mol% AS auf, bei 20 mol% AS konnte schon von einem weitgehend unkontrollierten Reaktionsverlauf ausgegangen werden.

Diese Fakten stehen im Einklang mit den für Acrylate postulierten Abbruchreaktionen (Kap. 2.2.5) bzw. bei AS mit dem Einfluss von Säuren auf die SFRP (Kap. 2.2.4), die jeweils zu einem Verlust aktiver Ketten führen.

Im Gegensatz zu den Methacrylaten zeigten die Acrylate (außer iBoA) jedoch bei steigendem Comonomerverhältnis keinen Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit, sondern einen konstanten bzw. ansteigenden Verlauf.

Die hohen Wachstumsgeschwindigkeiten der Acrylate kompensierten hier in idealer Weise die Reduzierung der Geschwindigkeit in Folge der mangelnden thermischen Selbstinitiierung. Nach Gleichung **11** wird die Polymerisationsgeschwindigkeit einer SFRP durch die Geschwindigkeit der thermischen Selbstinitiierung  $R_{St,therm}$  und durch die Wachstumskonstante  $k_p$  bestimmt. Bei sinkender Styrolkonzentration nimmt  $R_{St,therm}$  ab, während sich  $k_p$  entsprechend den Werten in Tab. 1 (S. 13) bei Methacrylaten etwa verdreifacht, bei Acrylaten jedoch um den Faktor hundert zunimmt.

Dieses Verhalten der Acrylate ist als großer Vorteil gegenüber den Methacrylaten zu werten, da es hierdurch möglich ist, ohne Einbußen in der Reaktionsgeschwindigkeit eine kontrollierte Copolymerisation mit linearem Molmassenzuwachs und niedrigen Polydispersitäten durchzuführen.

## **4.2 N-Oxyl kontrollierte Polymerisation mit multifunktionellen Terminatoren**

### 4.2.1 Übersicht

Huang et al.<sup>26</sup> haben Binitroxide zur N-Oxyl kontrollierten radikalischen Polymerisation eingesetzt und dabei Polymere mit zentralen Nitroxidfunktionalitäten erhalten (s. Kap. 2.2.6, S. 13). Sie verwendeten bicyclische TEMPO-Derivate, bei denen die Ringe entweder in unmittelbarer Nachbarschaft als Spiroverbindung bzw. durch einen aliphatischen, flexiblen Spacer verbunden waren. Die Polymerisationen zeigten Abweichungen im kinetischen Verhalten und insbesondere die Spiroverbindung führte zu ausgeprägten Kettenabbrüchen und damit zu bimodalen Molmassenverteilungen.

Im Folgenden soll zur Polymerisation ein Binitroxid eingesetzt werden, bei dem zwei TEMPO-Ringe durch einen starren aromatischen Spacer verbunden sind. Es soll untersucht werden, ob die im Vergleich mit den Binitroxiden von Huang stärkere Trennung der Nitroxidgruppen einen positiven Einfluss auf den Polymerisationsverlauf hat.

Analog dazu soll versucht werden, ein Trinitroxid herzustellen und damit einen synthetischen Zugang zu Sternpolymeren zu schaffen.

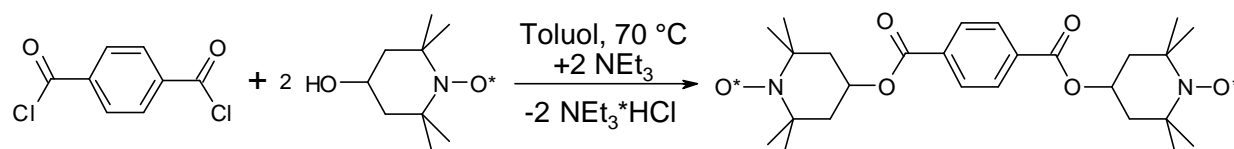
Darüber hinaus stellen diese Systeme eine Modellreaktion für die in Kapitel 4.3 beschriebene Insertionspfropfung dar, bei der die Nitroxidgruppen entlang einer Rückgratkette angeordnet sind. Die Bi- und Trinitroxidpolymerisationen können mechanistisch als Pfropfungen auf eine niedermolekulare Substanz betrachtet werden.

Für die weiter gehende Untersuchung des Molmassenverhaltens soll insbesondere die definierte Spaltbarkeit der Produkte an den zentralen Nitroxidfunktionalitäten nutzbar gemacht werden.

### 4.2.2 Synthese mehrfach funktionalisierter Terminatoren

Zunächst wurden in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>92</sup> das Binitroxid  $\text{Ph}(\text{COO-TEMPO})_2$  sowie das Trinitroxid  $\text{Ph}(\text{COO-TEMPO})_3$  durch Veresterung von OH-TEMPO mit den entsprechenden Säurechloriden hergestellt. Der entstehende Chlorwasserstoff wurde durch Triethylamin abgefangen und durch Fällung als Triethylammoniumhydrochlorid dem System entzogen. Eventuell verbliebene Säurechloridgruppen wurden durch den Zusatz geringer Mengen Wasser zur Säure hydrolysiert. Die Reinigung der Produkte erfolgte durch

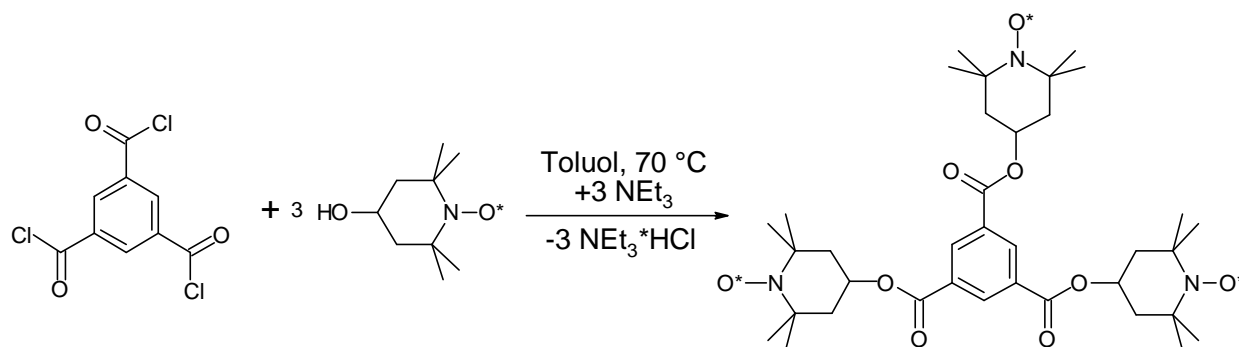
Säulenchromatografie, wodurch sichergestellt werden konnte, dass die nicht vollständig substituierten Anteile (Mononitroxide bzw. Mono- und Binitroxide) entfernt wurden. In den Produkten konnten dementsprechend keine Säuregruppen nachgewiesen werden (FTIR,  $^1\text{H}$ -NMR). Durchführung und Analysendaten finden sich in Kap. 7.2.



Terephthalsäuredichlorid

 $\text{Ph}(\text{COO-TEMPO})_2$ 

Abb. 47: Synthese eines Binitroxides durch Veresterung von Terephthalsäuredichlorid und OH-TEMPO, Versuch C55b



Trimesinsäuretrichlorid

 $\text{Ph}(\text{COO-TEMPO})_3$ 

Abb. 48: Synthese eines Trinitroxides durch Veresterung von Trimesinsäuretrichlorid und OH-TEMPO, Versuch C57

#### 4.2.3 Polymerisation unter Kontrolle eines Binitroxides

Das Binitroxid (C55b) wurde zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol mit BPO als Initiator eingesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug  $125\text{ }^\circ\text{C}$  nach einer einstündigen Vorreaktionsphase bei  $95\text{ }^\circ\text{C}$ . Es wurde zunächst versucht, unter den gleichen Bedingungen wie bei einem typischen Versuch mit einem einfachen Nitroxid zu arbeiten (Vergleichsversuch B313, 10 mM BPO, 13 mM OH-TEMPO). An Stelle von OH-TEMPO wurden 6,5 mM Binitroxid C55b = 13 mM Nitroxid eingesetzt, was dazu führte, dass die Polymerisation bereits in der Vorreaktionsphase startete. Ein derartiges Verhalten ist durch eine verringerte N-Oxyl-Konzentration erklärbar, in deren Folge es zu

einem Überschuss an nicht terminierten Initiatorradikalen kommt, die vorzeitig die Polymerisation starten.

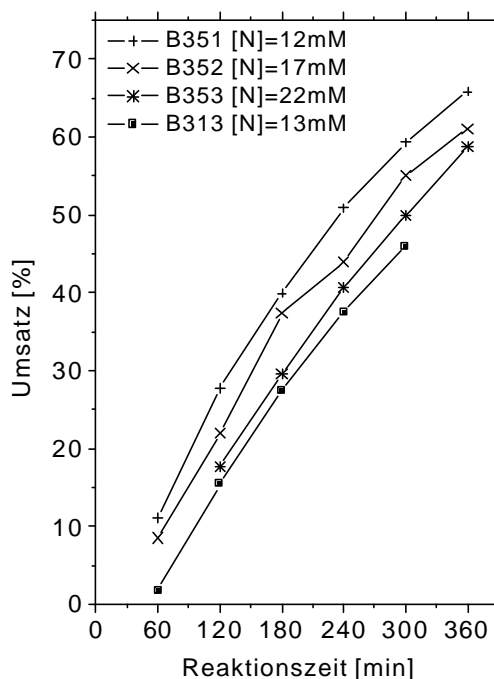
Eine Konzentrationserniedrigung hätte durch eine unvollständige Substitution des Binitroxides, also durch eine Verunreinigung mit Mononitroxid hervorgerufen werden können. Auf Grund der Analysendaten (keine OH-Gruppen im IR) konnte diese Ursache jedoch ausgeschlossen werden. Es ist daher anzunehmen, dass sich das abweichende Verhalten auf Veränderungen im Reaktionsmechanismus in Folge der unmittelbaren Nähe der N-Oxyle begründet.

Um verwertbare Ergebnisse zu erhalten, wurde die N-Oxyl-Konzentration auf 17 mM erhöht. Ausgehend davon wurden weitere Versuche bei konstantem Verhältnis BPO : N-Oxyl = 1 : 1,7 und variierenden absoluten Konzentrationen durchgeführt (Versuchsdaten s. Tab. 6).

Versuch Nr.	[BPO] [mM]	[N] [mM]	BPO:N	$t_{ind}$ [min]
B351	7	12	1:1,7	2
B352	10	17	1:1,7	12
B353	13	22	1:1,7	27
B313	10	13	1:1,3	41

Tab. 6: Versuchsdaten der Polymerisationen unter Kontrolle des Binitroxides C55b bei 125 °C in Styrol und Vergleichsversuch B313 mit OH-TEMPO

Abb. 49: Umsatz-Zeit-Verhalten der o. g. Polymerisationen



In Abb. 49 sind die unter diesen Bedingungen erhaltenen Umsätze in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen. Alle Versuche zeigten erwartungsgemäß ein nahezu lineares Verhalten. Bei Umsätzen über 50 % kam es zu einem leichten Abknicken der Kurven, was auf eine Abnahme der Monomerkonzentration zurückzuführen ist, die zu einer Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit führt. Mit steigender N-Oxyl-Konzentration kam es zu einer Verlängerung der Induktionszeit und damit zu einer Parallelverschiebung der Auftragungen, was mit den Erfahrungen aus normalen N-Oxyl kontrollierten Polymerisationen übereinstimmt. In Tab. 6 sind die jeweiligen Induktionszeiten verzeichnet. Die Bestimmung erfolgte durch lineare Regression und



Extrapolation auf  $U = 0$ . Es wurden hier nur die Messpunkte bis 50 % Umsatz verwendet um das nichtlineare Verhalten bei hohen Umsätzen zu eliminieren.

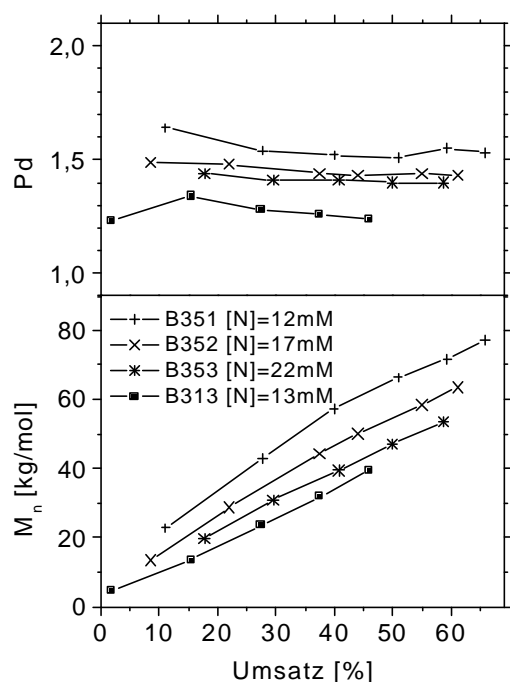


Abb. 50: Molmassen und Polydispersitäten der Versuche in Tab. 6

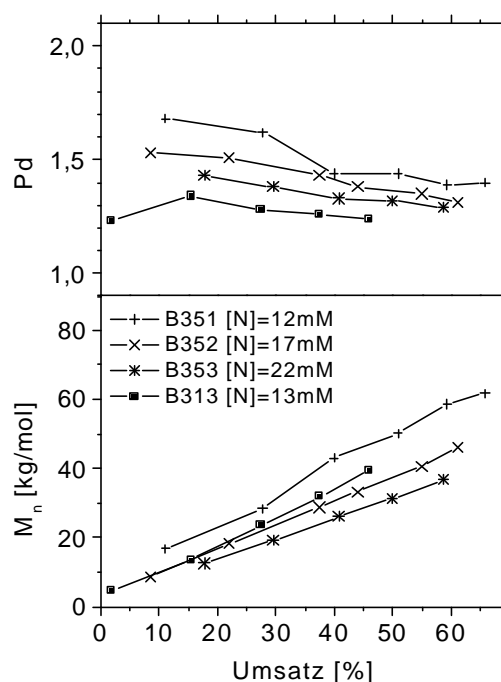


Abb. 51: Molmassen und Polydispersitäten der Versuche in Tab. 6 nach dem Abbau

Die in diesen Versuchen erhaltenen Molmassen (Abb. 50) waren generell höher als im Vergleichsversuch. Dies entspricht den Erwartungen, da im Idealfall zwei Ketten gemeinsam an einem Binitroxid wachsen, was zu doppelt so hohen Molmassen wie bei einem Mononitroxid führen würde. Ein Faktor von 2 wurde jedoch auch bei den Versuchen mit ähnlichen N-Oxyl-Konzentrationen (B351 und B313) nicht beobachtet. Das Molmassenverhältnis lag in diesem Fall bei 1 : 1,6. Ursache für diese Abweichung sind Abbruchreaktionen, die im folgenden Absatz diskutiert werden. Weiterhin kam es mit steigender N-Oxyl-Konzentration zu einem Abfall der erhaltenen Molmassen, was dem üblichen Verhalten einer SFRP entspricht. Die Polydispersitäten waren erhöht und bewegten sich zwischen 1,4 und 1,7, was auf Abweichungen vom idealen Reaktionsverlauf hindeutet.

### Spaltung der Polymere

Die erhaltenen Polymere, die eine zentrale N-Oxyl-Funktionalität tragen, wurden mit Ascorbinsäure gespalten und ein weiteres Mal in der GPC analysiert. Ascorbinsäure ist in der Lage, Wasserstoffatome auf Radikale zu übertragen. Bei der Reaktion mit einem N-Oxyl terminierten Polymer, bzw. mit den bei

der Dissoziation entstehenden Radikalen, werden eine gesättigte Polymerkette und ein Hydroxylamin gebildet (Abb. 52). Befindet sich die N-Oxyl-Gruppe in der Mitte der Kette, kommt es folglich zur Spaltung. Durchführung s. Kap. 7.2.

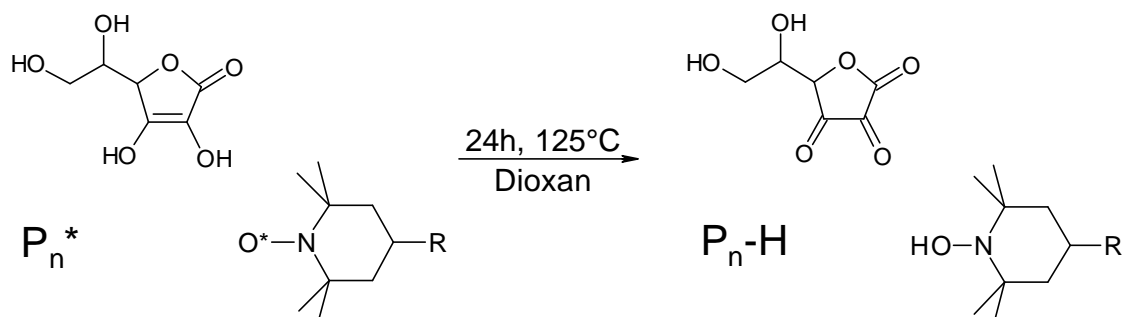


Abb. 52: Polymerabbau mit Ascorbinsäure

Im Verlauf der Spaltung kam es erwartungsgemäß zur Abnahme der Molmassen (Abb. 51). Nach dem Abbau zeigte der Versuch mit der mittleren Binitroxidkonzentration ähnliche Molmassen wie der Vergleichsversuch B313. Die Polydispersitäten der Produkte waren auch nach dem Abbau gegenüber dem Vergleichsversuch erhöht, was im Einklang mit verstärkten Abbruchreaktionen steht. Die  $Pd$ -Werte änderten sich während der Abbaureaktion nur geringfügig. Erst bei hohen Umsätzen war die erwartete Abnahme auf unter 1,5 deutlich sichtbar.

Idealer Weise wäre bei dieser Reaktion eine Halbierung der  $M_n$ -Werte zu erwarten gewesen, es wurden jedoch nach dem Abbau Polymere erhalten, deren Molmassen 60 % bis 80 % der Ausgangswerte betrugen. Es muss also ein beträchtlicher Anteil nicht spaltbarer Ketten vorgelegen haben. Hierfür kommen in erster Linie durch Kombination abgebrochene PS-Ketten sowie in geringem Maße durch Disproportionierung abgebrochene Ketten in Frage. Erstere haben die gleiche Molmasse wie das beidseitig wachsende Molekül, letztere haben eine halb so große Molmasse.

Weiterhin ist aus den Resultaten von Huang et al. (s. Kap. 2.2.6) damit zu rechnen, dass Polymere entstehen, die durch ein Binitroxid terminiert sind, dessen zweite N-Oxyl-Funktionalität keine Polymerkette trägt.

Zur Bildung derartiger Moleküle kommt es, wenn die geknäuelte Kette das aktive Ende bereits so stark abschirmt, dass es nach der Dissoziation nicht mehr zur Kombination zwischen der N-Oxyl-Endgruppe und der zweiten Kette kommt. Die sterischen bzw. entropischen Effekte bewirken also eine „irreversible Dissoziation“, in deren Folge lediglich eine Kombination mit thermisch

neu gebildeten Radikalen denkbar ist, die jedoch nur in geringem Maße auftreten.

Die Molmasse der „irreversibel dissoziierten“ Ketten ist ebenfalls halb so groß wie die der beidseitig wachsenden Ketten. Alle drei Abbruchprodukte ändern ihre Molmasse während des Abbaus nicht. Die Abbruchreaktionen sind in Abb. 53 zusammengefasst.

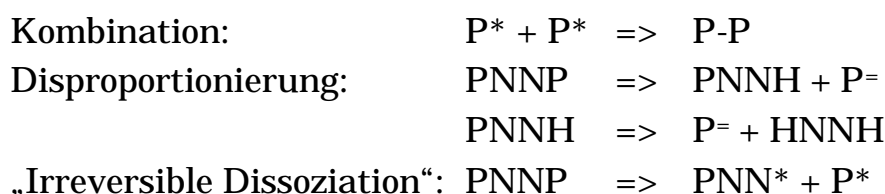


Abb. 53: Abbruchreaktionen bei der Styrolpolymerisation mit einem Binitroxid;  $P^*$  Polymerradikal,  $P=$  Polymerkette mit ungesättigtem Ende,  $PNNP$  Polymerkette mit zentralem Binitroxid,  $PNNH$  N-Oxyl terminierte Polymerkette mit Hydroxylamin-Endgruppe,  $PNN^*$  N-Oxyl terminierte Polymerkette mit freiem N-Oxyl als Endgruppe,  $HNNH$  beidseitig zum Hydroxylamin umgesetztes Binitroxid

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, dass sowohl die Molmassen der nicht abgebauten durch kürzere Ketten gesenkt, als auch die Molmassen der abgebauten Produkte durch die Anwesenheit längerer Ketten erhöht werden. Es können daher aus dem Molmassenverhältnis beim Polymerabbau nur qualitative Aussagen gewonnen werden. Die Molmassenentwicklungen der abgebauten Produkte erlauben jedoch weitere Schlussfolgerungen auf den Verlauf der Polymerisation.

Wie in Kap. 2.2.3 beschrieben, kann für eine lebende Polymerisation aus Umsatz und Kettenkonzentration die theoretische Molmasse errechnet werden. In Umkehrung dieser Berechnung ist es auch möglich, aus dem Umsatz und der gemessenen Molmasse die entsprechende „theoretische Kettenkonzentration“ (bzw. N-Oxyl-Konzentration) zu berechnen. Für die Gültigkeit dieser Betrachtung gilt ebenfalls als Randbedingung die Abwesenheit von thermischer Initiierung und von Abbruchreaktionen.

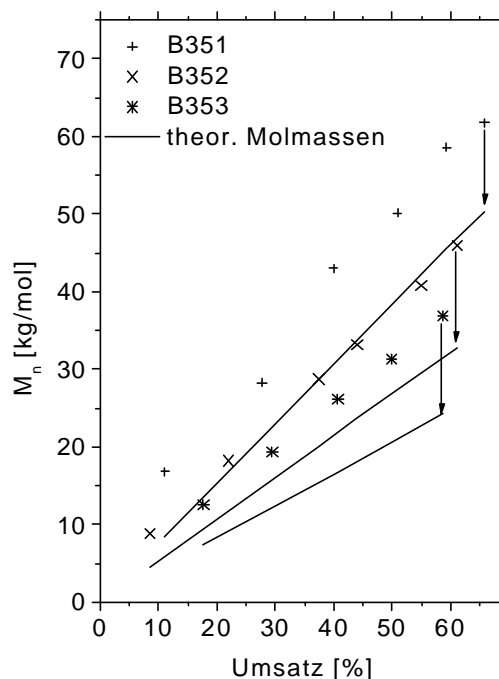
In Abb. 54 sind die Molmassen der abgebauten Binitroxidprodukte im Vergleich mit den zugehörigen theoretischen Molmassen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Messwerte deutlich über den theoretischen Werten liegen. In Tab. 7 sind die den gemessenen Molmassen entsprechenden N-Oxyl-Konzentrationen  $[N]_{theo}$  verzeichnet. Diese Werte sind folgerichtig niedriger als die eingesetzten Konzentrationen. Sie liegen bei 75, 71 bzw. 64 % der jeweiligen Ausgangswerte.

Das Reaktionsverhalten des Binitroxides äußert sich hier also in einer Verringerung der wirksamen N-Oxyl-Konzentration.

Versuch Nr.	$[N]$ [mM]	$[N]_{theo}$ [mM]	$[N]_{theo}/[N]$ [%]
B351	12	9	75
B352	17	12	71
B353	22	14	64

Tab. 7: Eingesetzte und „theoretische“ N-Oxyl-Konzentrationen der Binitroxidpolymerisationen

Abb. 54: Molmassen der abgebauten Binitroxidprodukte und zugehörige theoretische Molmassen



In Abb. 55 sind die Molmassenverteilungen der Binitroxidpolymerisation B352 vor und nach dem Abbau im Vergleich mit dem Mononitroxidversuch B313 dargestellt. Huang et al.<sup>26</sup> hatten bei den Polymerisationen mit Spiro-Binitroxiden bimodale Produkte erhalten, die durch den Abbau monomodal wurden. Es konnten also Abbruchprodukte und beidseitig aktive Ketten separat detektiert werden. Beim Einsatz der Binitroxide, die über einen aliphatischen Spacer verbunden waren, wurden monomodale Verteilungen erhalten, was darauf schließen lässt, dass in diesem Fall weniger Abbruchprodukte vorlagen. Alle in dieser Arbeit erhaltenen Produkte waren monomodal. Es wurde lediglich ein Tailing zu niedrigen Molmassen beobachtet, wobei die abgebauten Produkte diese Asymmetrie nicht mehr zeigten. Da keine Bimodalität vorlag, ist davon auszugehen, dass hier ebenfalls weniger Abbruchreaktionen stattfanden als bei den Reaktionen mit Spiro-Binitroxiden.

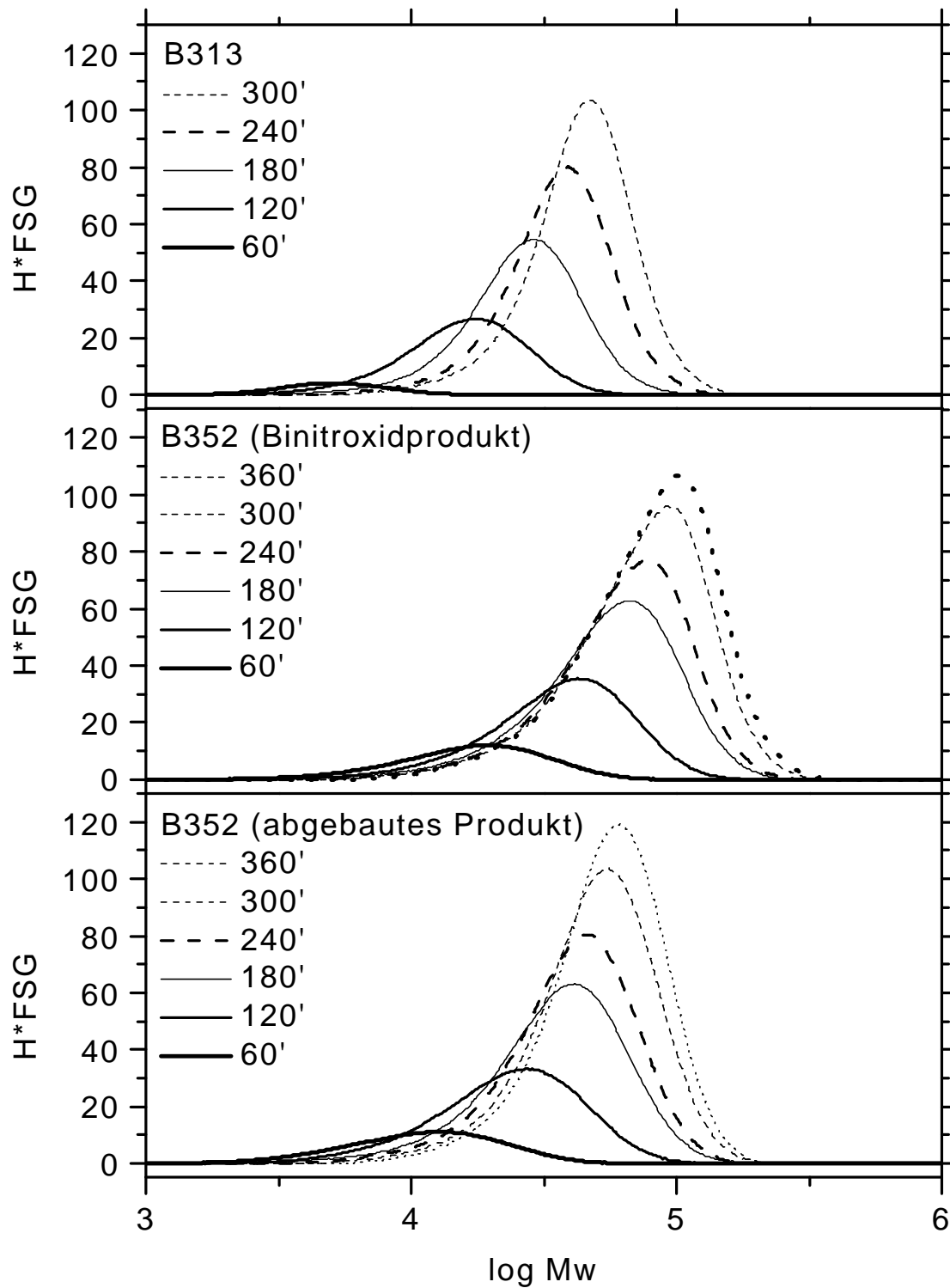


Abb. 55: Skalierte Molmassenverteilungen des Binitroxidversuches B352 vor und nach dem Abbau im Vergleich mit dem OH-TEMPO-Versuch B313

Das Polymerisationsverhalten des Binitroxides deutet in vielen Punkten darauf hin, dass es hierbei lediglich zu einer Verringerung der N-Oxyl-Konzentration kommt, die Polymerisation sich ansonsten jedoch gut in das Bild der SFRP einpasst. Es ist jedoch zu beachten, dass von den hier dargestellten Polymerisationen der Versuch mit der höchsten Binitroxidkonzentration (B353) im Umsatz-Zeit-Verhalten die größte Ähnlichkeit mit dem Vergleichsversuch B313 aufweist (Abb. 49), während im Molmassenverhalten der abgebauten Produkte eine gute Übereinstimmung zwischen dem Versuch mit mittlerer Binitroxidkonzentration (B352) und B313 besteht (Abb. 51). Kinetik und Molmassen konnten nicht im Sinne der SFRP zur Deckung gebracht werden.

Bei einem Binitroxid befinden sich zwei N-Oxyle in unmittelbarer räumlicher Nähe. Das entspricht einer erhöhten lokalen Konzentration der N-Oxyle sowie der zugehörigen Initiator- bzw. Polymerradikale. Eine derartige Konzentrationserhöhung begünstigt die stattfindenden bimolekularen Reaktionen. Ein verstärkter induzierter Zerfall würde – trotz reduzierter Radikalausbeute – zu einer Beschleunigung des BPO-Zerfalls und zu einer teilweisen Zerstörung von N-Oxylen führen, was im Einklang mit der verkürzten Induktionszeit und den erhöhten Molmassen stünde. Eine Begünstigung des Kettenabbruches durch Kombination zweier PS-Radikale würde die erhöhten Polydispersitäten und die geringe Molmassenabnahme beim Abbau erklären.

Ähnliche Auswirkungen sind der oben beschriebenen irreversiblen Dissoziation zuzuschreiben, wobei die Ursachen dieser Reaktion nicht in der Kinetik sondern in sterischen und entropischen Effekten zu suchen sind.

Mit den vorliegenden Versuchen konnte bestätigt werden, dass es möglich ist, durch den Einsatz eines Binitroxides eine kontrollierte radikalische Polymerisation durchzuführen. Die Entwicklung von Umsatz, Molmassen und Polydispersitäten bestätigte den kontrollierten Verlauf der Polymerisation, zeigte aber auch eine Verschlechterung der Produkteigenschaften gegenüber den üblichen N-Oxyl kontrollierten Polymerisationen. Durch den Abbau der Polymere konnte die postulierte Blockstruktur nachgewiesen werden.

### 4.2.4 Polymerisation unter Kontrolle eines Trinitroxides

In Analogie zu den Binitroxidpolymerisationen wurde ein Trinitroxid eingesetzt. Es musste hier ebenfalls vom gewohnten Verhältnis BPO : N-Oxyl = 1 : 1,3 abgewichen werden, um einen vorzeitigen Start der Polymerisation zu

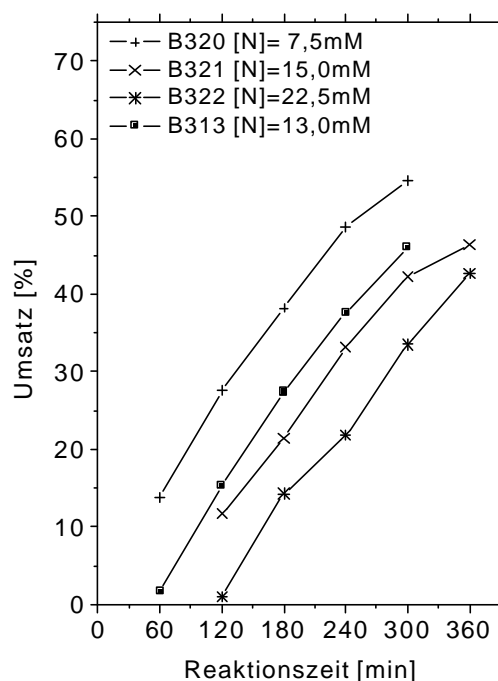
verhindern. Es wurde bei einem konstanten Wert von  $\text{BPO} : \text{N-Oxyl} = 1 : 1,5$  gearbeitet.

Abb. 56 zeigt das erhaltene Umsatz-Zeit-Verhalten der Trinitroxidversuche und des Vergleichsversuches B313. Es wurden ähnliche Ergebnisse wie bei den Binitroxidversuchen erhalten. Der Umsatz stieg linear an und zeigte in einigen Fällen ein Abknicken bei fortgeschrittener Reaktion. Die Anstiege waren in allen Fällen etwa gleich. Die Parallelverschiebung zwischen den Auftragungen fiel hier deutlicher aus, da die Konzentrationen im Ansatz stärker variiert wurden. So kam es bei Versuch B320 mit  $[N] = 7,5 \text{ mM}$  zu einem vorzeitigen Start der Polymerisation mit einer extrapolierten negativen Induktionszeit von  $t_{ind} = -17 \text{ min}$ , während bei Versuch B322 mit  $[N] = 22,5 \text{ mM}$  erst nach über 100 min polymere Produkte erhalten wurden.

Versuch Nr.	$[BPO]$ [mM]	$[N]$ [mM]	BPO:N	$t_{ind}$ [min]
B320	5	7,5	1:1,5	(-17)
B321	10	15	1:1,5	52
B322	15	22,5	1:1,5	107
B313	10	13	1:1,3	41

Tab. 8: Versuchsdaten der Polymerisationen unter Kontrolle des Trinitroxides C57 bei 125 °C in Styrol und Vergleichsversuch B313 mit OH-TEMPO

Abb. 56: Umsatz-Zeit-Verhalten der o. g. Versuche



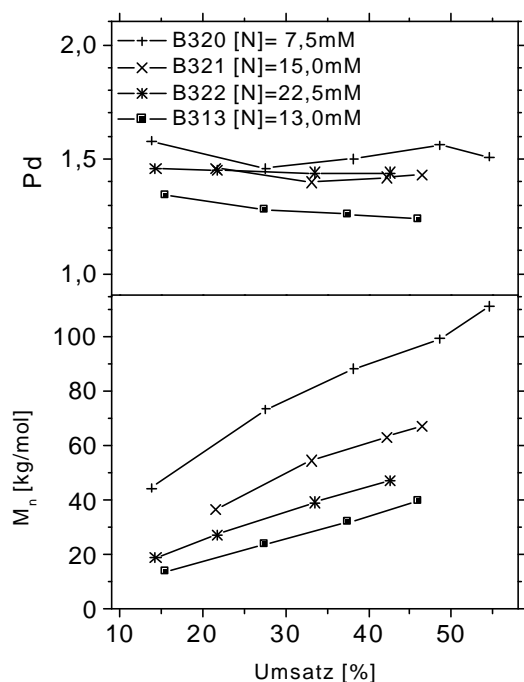


Abb. 57: Molmassen und Polydispersitäten der Versuche in Tab. 8

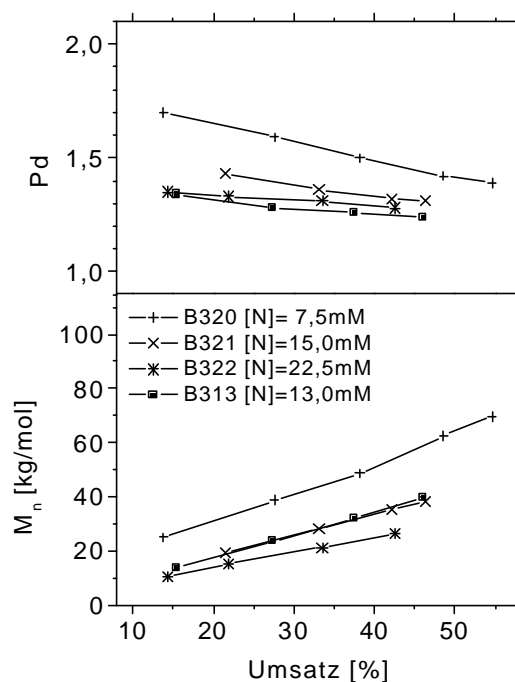


Abb. 58: Molmassen und Polydispersitäten der Versuche in Tab. 8 nach dem Abbau

Die Entwicklung der Molmassen und Polydispersitäten (Abb. 57) verlief in ähnlicher Weise wie bei den Binitroxidversuchen. Die Molmassen lagen über dem Vergleichsversuch und erreichten erwartungsgemäß bei geringeren N-Oxyl-Konzentrationen höhere Werte. Die Polymerisation mit der niedrigsten Konzentration (B320) zeigte dabei bereits sehr hohe Molmassen, was auf einen teilweisen Verlust der Reaktionskontrolle zurückzuführen ist. Die Polydispersitäten waren wiederum erhöht, was im Einklang mit den bereits beschriebenen Abbruchreaktionen steht.

Für die vorliegenden Versuche wäre auf Grund des gemeinsamen Wachstums von drei Ketten an einem Terminatormolekül im Idealfall eine dreifache Molmasse gegenüber einer gewöhnlichen SFRP mit vergleichbarer N-Oxyl-Konzentration zu erwarten gewesen. Für die Versuche mit ähnlichen Konzentrationen (B321 und B313) wurde jedoch das gleiche Molmassenverhältnis wie bei den Binitroxidpolymerisationen von etwa 1 : 1,6 erhalten.

Die dort als Ursache beschriebenen vier Abbruchreaktionen treten hier auch auf und erweitern sich um zusätzliche Reaktionsschritte, wie Abb. 59 veranschaulicht. Die Disproportionierung zwischen Polymerkette und N-Oxyl tritt hier sowohl an den (idealen) Sternmolekülen, als auch an den Ketten auf, an denen bereits ein oder zwei N-Oxyle durch Disproportionierung oder irrever-



sible Dissoziation deaktiviert wurden. Die irreversible Dissoziation tritt hingegen nur an den zwei- und dreiarmligen Ketten auf, da die Dissoziation der dritten N-Oxyl-Gruppe wieder ein niedermolekulares N-Oxyl freisetzt, das dem normalen, reversiblen Terminierungsgleichgewicht gehorcht.

Für die Betrachtung der Molmassen ist weiterhin zu beachten, dass die Sternmoleküle entsprechend den Betrachtungen in Kap. 2.3.6 in der GPC kleiner erscheinen. Ein direkter Vergleich der Molmassen aus Bi- und Trinitroxidversuchen ist aus diesen Gründen nicht möglich.

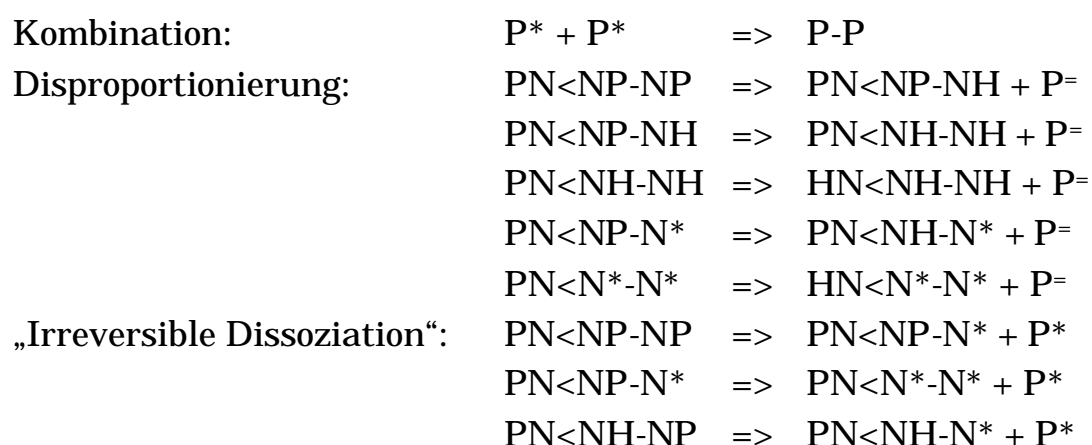


Abb. 59: Abbruchreaktionen bei der Styrolpolymerisation mit einem Trinitroxid;  $P^*$  Polymerradikal,  $P=$  Polymerkette mit ungesättigtem Ende,  $PN<NP-NP$  Polymerkette mit zentralem Trinitroxid,  $PN<NP-NH$  zweiarmige Polymerkette mit Hydroxylamingruppe,  $PN<NH-NH$  terminierte Polymerkette mit zwei Hydroxylamineinheiten als Endgruppe,  $HN<NH-NH$  vollständig zum Hydroxylamin umgesetztes Trinitroxid,  $PN<NP-N^*$  einseitig dissoziierte Polymerkette mit zentralem Trinitroxid,  $PN<N^*-N^*$  zweiseitig dissoziierte Polymerkette mit Trinitroxid-Endgruppe,  $PN<NH-N^*$  terminierte Polymerkette mit Hydroxylamin und Nitroxid als Endgruppe

Abb. 58 zeigt die Molmassen und Polydispersitäten der abgebauten Produkte. Entsprechend den Erwartungen sind die Werte gesunken. Eine Ausnahme ist die Polydispersität des Versuches mit der geringsten Binitroxidkonzentration (B320). Hier kam es bei geringen Umsätzen sogar zu einem Anstieg der  $Pd$ , was sich durch die anfänglich unkontrolliert gewachsenen Ketten erklären lässt. Diese ändern ihre Molmasse während der Reaktion mit Ascorbinsäure nicht und erscheinen daher im Vergleich mit den abgebauten Ketten bei höheren Molmassen.

Die Molmassen der abgebauten Polymere lagen im Bereich von 50 bis 60 % der zugehörigen Rohprodukte, was über dem Idealwert von 33 %, jedoch unter dem Wert der Binitroxidversuche (60 – 80 %) liegt. Es spiegeln sich hier wiederum

die Abbruchreaktionen wider, jedoch ist erwartungsgemäß auch die höhere Funktionalisierung im Vergleich zum Binitroxid erkennbar, wodurch auch die erwartete Sternstruktur bestätigt wird.

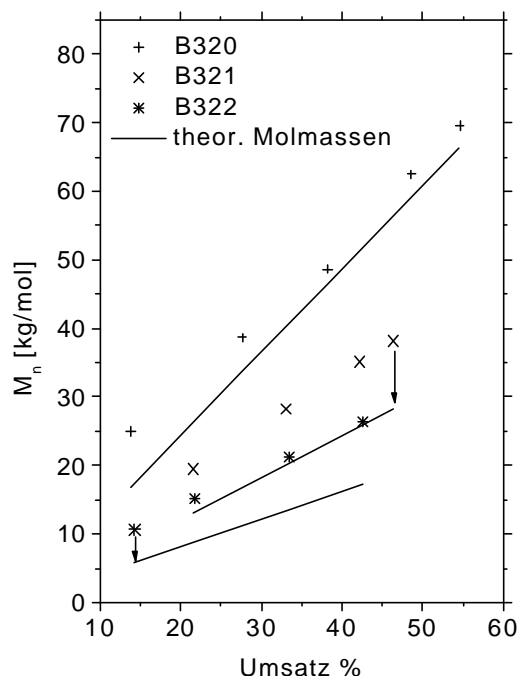
Die Molmassen des Vergleichsversuches B313 ( $[N] = 13 \text{ mM}$ ) waren trotz unterschiedlicher eingesetzter N-Oxyl-Konzentrationen identisch mit den Werten von Versuch B321 ( $[N] = 15 \text{ mM}$ ). Die Umsatzdaten dieser Versuche stimmten jedoch nicht überein, was zeigt, dass sich auch die Trinitroxidpolymerisation nicht schlüssig in die Modellvorstellungen der SFRP eingliedern lässt.

In Abb. 60 sind die gemessenen Molmassen der abgebauten Produkte im Vergleich mit den theoretischen Molmassen dargestellt. Die Versuche B321 und B322 zeigten die erwartete Abweichung, während Versuch B320 den berechneten Werten sehr nahe kam. Dieses Verhalten kann jedoch nicht auf eine höhere Effektivität des Trinitroxides zurückgeführt werden. Die Gründe sind vielmehr im teils unkontrollierten Verlauf dieser Polymerisation zu suchen. In gleicher Weise sind die berechneten theoretischen N-Oxyl-Konzentrationen (Tab. 9) zu werten, die mit 71 bzw. 60 % der eingesetzten Konzentration in der gleichen Größenordnung wie beim Binitroxid liegen, während der Wert von 94 % als Ausnahme zu werten ist.

Versuch Nr.	$[N]$ [mM]	$[N]_{\text{theo}}$ [mM]	$[N]_{\text{theo}}/[N]$ [%]
B320	7,5	7	94
B321	15	11	71
B322	22,5	14	60

Tab. 9: Eingesetzte und „theoretische“ N-Oxyl-Konzentrationen der Trinitroxidpolymerisationen

Abb. 60: Molmassen der abgebauten Trinitroxidprodukte und zugehörige theoretische Molmassen



Die Molmassenverteilungen (Abb. 61) zeigten die gleiche Charakteristik wie bei den Binitroxidversuchen. Alle Verteilungen waren monomodal. Das Sternprodukt zeigte ein Tailing zu niedrigen Molmassen auf Grund der Abbruchprodukte, das im abgebauten Produkt nicht mehr zu beobachten war.

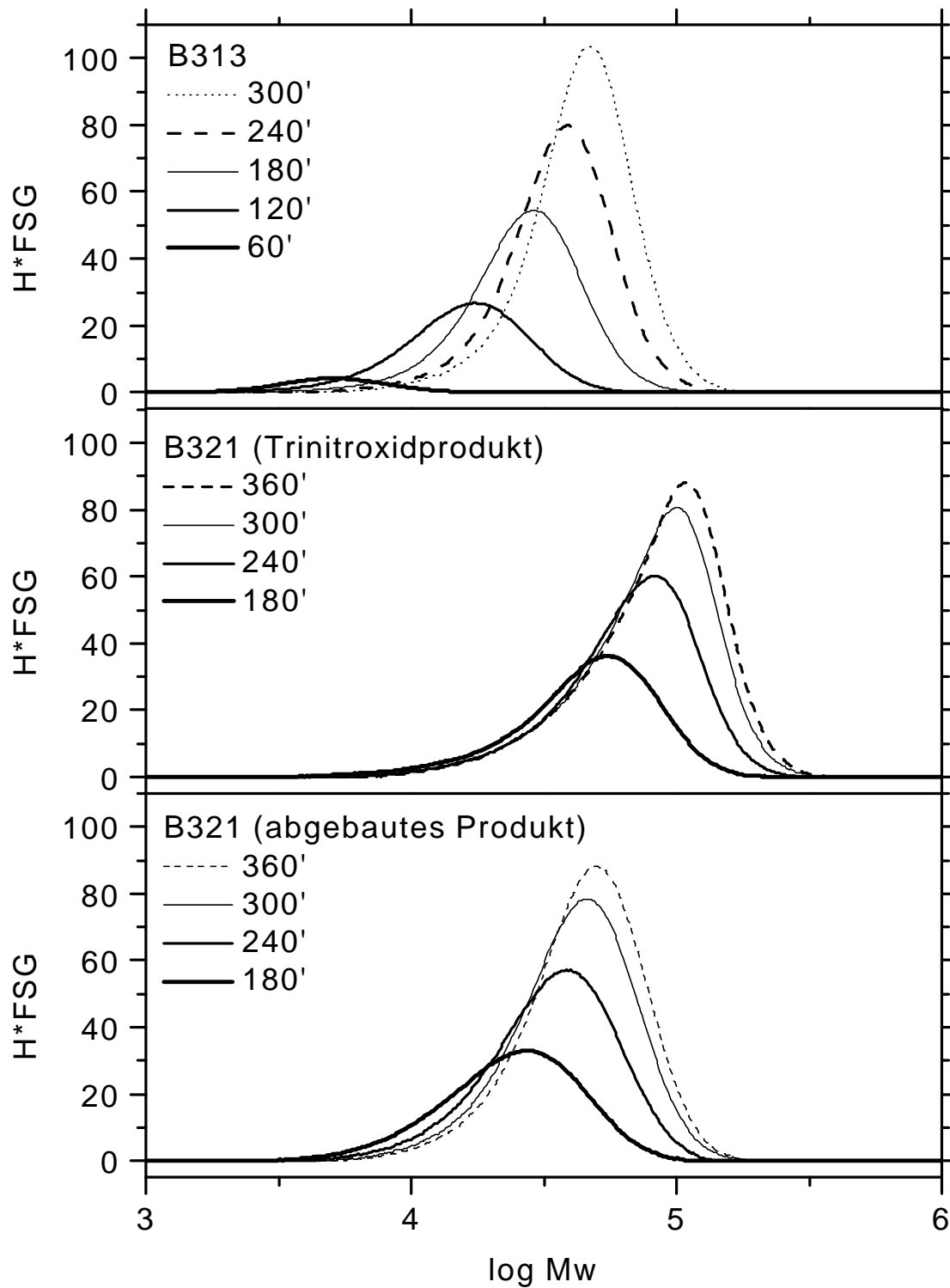


Abb. 61: Skalierte Molmassenverteilungen des Trinitroxidversuches B321 vor und nach dem Abbau im Vergleich mit dem linearen Versuch B313

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass es möglich war, durch den Einsatz eines Trinitroxides eine kontrollierte radikalische Polymerisation durchzuführen und dadurch auf einem neuen Syntheseweg Sternpolymere zu erhalten. Durch Optimierung der Reaktionsparameter konnten dabei die für eine SFRP üblichen Entwicklungen von Umsatz, Molmasse und Polydispersität erhalten werden. Es zeigten sich jedoch Differenzen im Reaktionsverhalten, die auf eine Verstärkung der Abbruchreaktionen schließen lassen. Durch die definierte Spaltbarkeit der Verzweigungspunkte war es möglich, das Molmassenwachstum der Seitenketten auf verlässliche Weise zu analysieren. Insbesondere die Knäuelkontraktion der verzweigten Ketten konnte als Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

### 4.3 Insertionspfropfung

#### 4.3.1 Synthesestrategie

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass es möglich ist, kontrollierte radikalische Polymerisationen mit Bi- und Trinitroxiden durchzuführen. Es kam dabei zu Veränderungen in der Entwicklung von Umsatz und Molmassen, die auf die gegenüber herkömmlichen N-Oxyl kontrollierten Polymerisationen veränderten räumlichen Verhältnisse an den aktiven Kettenenden und die eingeschränkte Mobilität der Nitroxide zurück geführt wurden. Im Folgenden sollen diese Erfahrungen auf eine N-Oxyl kontrollierte Pfropfung übertragen werden, bei der in analoger Weise N-Oxyl-Einheiten entlang der Rückgratkette fixiert sind. Die Pfropfung verläuft hierbei nach einem Insertionsmechanismus, bei dem ein fortgesetzter Einschub von Monomer in unmittelbarer Nähe der jeweiligen Verzweigungspunkte erfolgt.

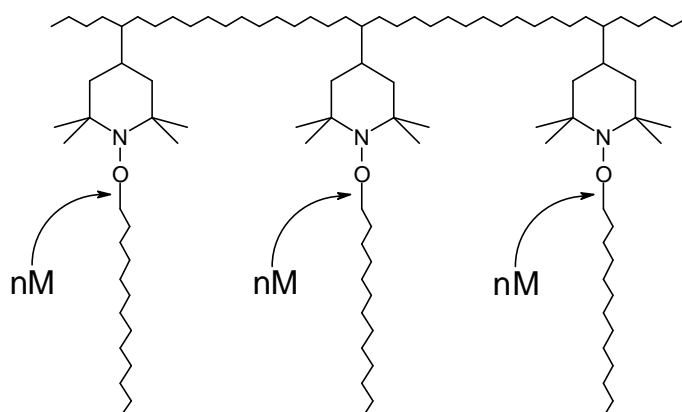


Abb. 62: Mechanismus der Insertionspfropfung

In Kap. 2.3.4 wurden die bisher veröffentlichten N-Oxyl kontrollierten Pfropfungen vorgestellt. Die Produkte zeigten dabei meist deutlich verbesserte Eigenschaften gegenüber den aus radikalischen Verfahren erhaltenen Pfropfopolymeren, wenngleich der Syntheseaufwand im Allgemeinen sehr hoch war. Die folgende Pfropfung soll diese Verfahren um eine synthetisch einfache Methode erweitern, bei der das Rückgrat durch radikalische Polymerisation und die Pfropfzweige durch N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisation synthetisiert werden. Die Synthese umfasst folgende drei Schritte:

### 1. Herstellung eines funktionalisierten Comonomeren

Es wurde zunächst das N-Oxyl funktionalisierte Monomer 4-Acryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl (AOTEMPO) hergestellt:

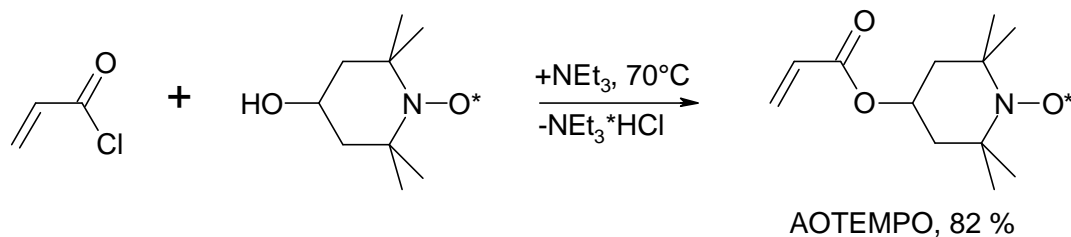


Abb. 63: Herstellung von AOTEMPO (4-Acryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl)

### 2. Polymerisation des Rückgrates

Die Rückgratpolymerisation – eine Copolymerisation von AOTEMPO mit einem weiteren Monomeren – stellt den eigentlichen Schlüsselschritt dieser Pfropfung dar. Es finden hierbei zwei Teilreaktionen nacheinander in einem Reaktionsansatz statt:

- i. Terminierung der N-Oxyl-Radikale von AOTEMPO durch die Initiatorradikale und damit Bildung des Alkoxyamins 2-Cyano-2-(4'-acryloyloxy-2',2',6',6'-tetramethyl-1'-piperidinyloxy)propan
- ii. Radikalische Copolymerisation, gestartet durch den verbleibenden Initiator

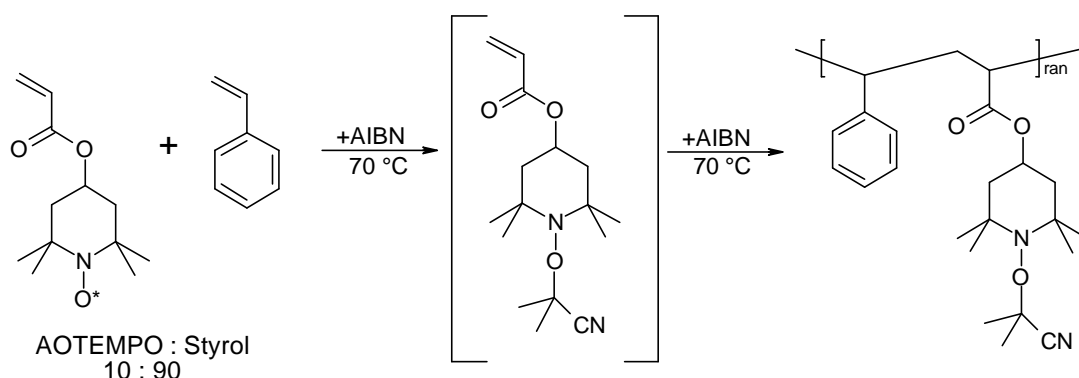


Abb. 64: Rückgratpolymerisation mit AOTEMPO und Styrol

### 3. Pfropfreaktion

Zur Pfropfung wurde das funktionalisierte Rückgratpolymer lediglich in geeigneter Konzentration im Monomer gelöst und auf Reaktionstemperatur gebracht.

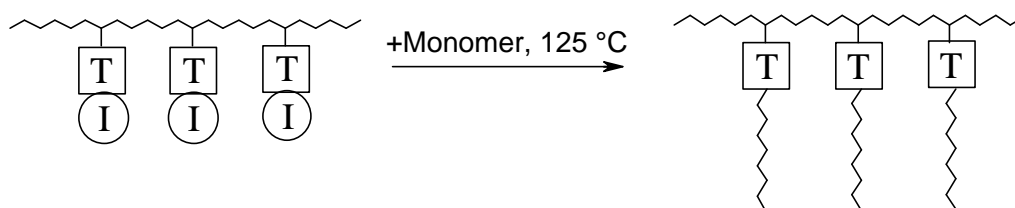


Abb. 65: Insertionspfropfung; *I* initiierende Spezies, *T* terminierende Spezies

#### 4.3.2 Herstellung eines funktionalisierten Comonomeren

Das modifizierte Monomer 4-Acryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl wurde durch Veresterung von Acryloylchlorid mit OH-TEMPO in Gegenwart von Triethylamin hergestellt (Abb. 63). Das Verfahren beruht auf einer Publikation von Kurosaki et al.<sup>92</sup> und lieferte nach Umkristallisieren ohne chromatografische Reinigung eine Ausbeute von 82 % reinem Produkt. Durchführung und Analytik finden sich in Kap. 7.3. Das erhaltene Produkt ist ein Monomer, welches einen freien Terminator trägt und kann daher auch als *polymerisierbares N-Oxyl* bezeichnet werden.

#### 4.3.3 Herstellung des Rückgratpolymers

Die Copolymerisation von AOTEMPO und Styrol wurde zunächst bei einem molaren Monomerverhältnis von 10 : 90 mit AIBN als Initiator untersucht. Es wurde bei 70 °C gearbeitet, um einen hinreichend schnellen Zerfall von AIBN, aber keine Dissoziation der entstehenden Alkoxyamine zu erreichen.

Erwartungsgemäß setzte sich die Reaktion aus einer langen Induktionsperiode und einer sich anschließenden, schnell verlaufenden Polymerisation zusammen. In Tab. 10 sind Induktionszeiten und Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten zusammengestellt. Abb. 66 zeigt die zeitliche Entwicklung des Umsatzes. Bei Initiatorkonzentrationen von weniger als 1 mol/L wurde kein Polymer erhalten, da hierbei der Initiator bereits im Terminierungsschritt vollständig verbraucht wurde. Die hier gewählten Initiatorkonzentrationen erscheinen im Vergleich mit den üblichen Konzentrationen bei einer radikalischen Polymerisation (<100 mmol/L) sehr hoch. Es ist allerdings zu beachten, dass beim Start der Reaktion keine Polymerisation, sondern die Bildung eines Alkoxyamins stattfindet. Für derartige Reaktionen sind Initiatorkonzentrationen in der Größenordnung von 1 mol/L übliche Praxis. Bis zum Start der Polymerisation ist die überwiegende Menge des Initiators (>80 %) bereits verbraucht.

Tab. 10: Induktionszeiten und Bruttogeschwindigkeiten der Rückgratpolymerisationen bei verschiedenen Initiatorkonzentrationen; Bestimmung der Werte erfolgte durch lineare Regression und Extrapolation der Umsatz-Zeit-Daten, AOTEMPO : Styrol = 10 : 90,  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Versuch Nr.	[AIBN] [mol/L]	$t_{ind}$ [min]	$v_{br}$ [%/h]
B328	0,9	-	-
B213	1,0	503	25
B281	1,2	345	39

Die Molmassen (Abb. 67) zeigten entgegen dem üblichen Verhalten einer radikalischen Polymerisation einen Anstieg mit fortschreitendem Umsatz. Bei einem idealen Verlauf der Reaktion wäre eine konstante Molmasse zu erwarten gewesen. Der Anstieg der Polydispersität von ca. 1,5 auf 3,5 ist ebenfalls unerwartet hoch. Diese Ergebnisse können durch einen nichtstationären Verlauf der Polymerisation erklärt werden. Eine Voraussetzung für die Gültigkeit der kinetischen Gesetzmäßigkeiten der radikalischen Polymerisation ist eine konstante Radikalkonzentration (Bodensteinsches Quasistationaritätsprinzip). Bei den hier verwendeten hohen Initiatorkonzentrationen und der für AIBN relativ hohen Reaktionstemperatur ist die Radikalkonzentration zu Beginn der Polymerisation sehr hoch, wodurch die anfänglich gebildeten Ketten kleine Molmassen aufweisen. Mit fortschreitender Reaktion sinkt die Konzentration des Initiators und damit der Radikale. Die Ketten erreichen damit höhere Molmassen, was den Anstieg von  $M_n$  und  $Pd$  erklärt.

Die Zusammensetzung der Polymere wurde über den Stickstoffgehalt bestimmt und ist in Abb. 68 dargestellt. Es wurden nahezu konstante Werte von ca. 10 – 15 mol% AOTEMPO erhalten. Aus dem AOTEMPO-Gehalt und den Molmassen wurde die Anzahl der Alkoxyaminfunktionalitäten je Kette ( $N_{br}$ ) berechnet (Kap. 3.3). Die erhaltenen Werte stiegen mit dem Umsatz an, was unter Berücksichtigung der Molmassenzunahme plausibel ist.



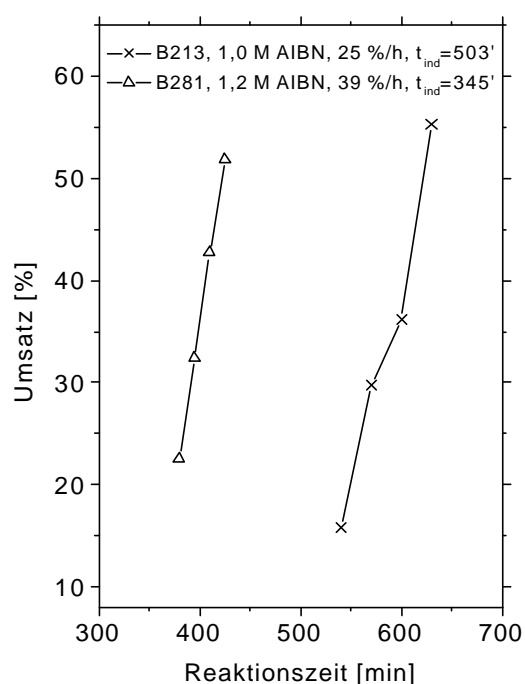


Abb. 66: Umsatz-Zeit-Verhalten der Copolymerisation von Styrol und AO-TEMPO bei 70 °C (Versuche B213, B281)

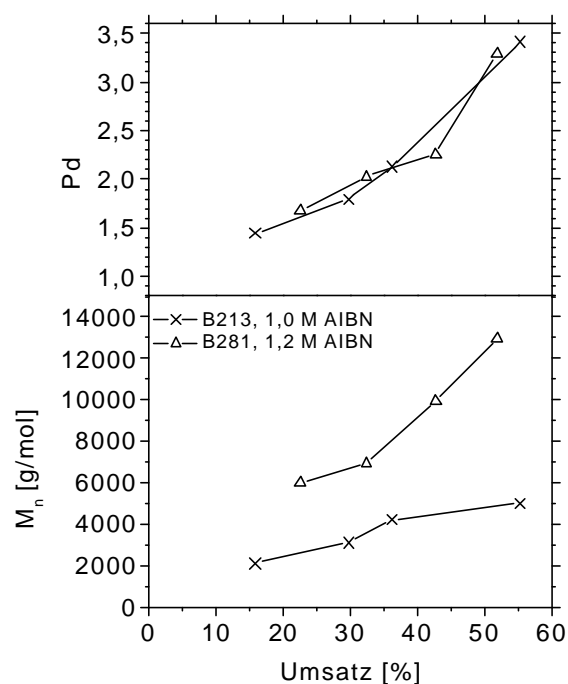


Abb. 67: Molmassen und Polydispersitäten der Versuche B213 und B281

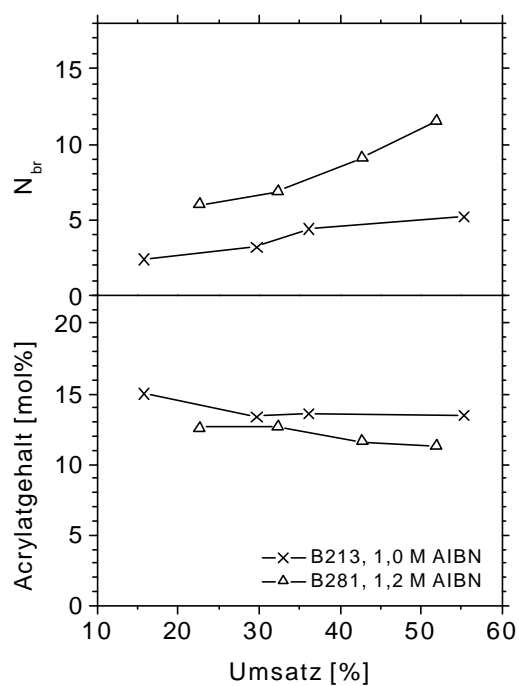


Abb. 68: Zusammensetzung der Rückgratpolymere und mittlere Anzahl der Alkoxyaminfunktionalitäten je Kette

Tab. 11: Synthetisierte Rückgratpolymere aus AOTEMPO und Styrol; A:S = molares Verhältnis von AOTEMPO zu Styrol im Ansatz (Mon) bzw. im Copolymer (Pol), LM = Lösungsmittel, Dx = Dioxan

	A:S (Mon)	[AIBN] [mol/L]	LM	T [°C]	t [min]	U [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	Pd	A:S (Pol)	N <sub>br</sub>
B171-1	10:90	1,0	-	80	120	28	4600	1,74	14:86	4,9
B182	10:90	1,0	-	80	240	33	4300	1,86	8:92	2,9
B201	10:90	1,0	-	70	540	36	4600	1,93	14:86	4,9
B202	10:90	1,1	-	70	420	30	3900	1,85	14:86	4,2
B213-4	10:90	1,0	-	70	630	55	5000	3,41	14:86	5,2
B281-3	10:90	1,2	-	70	410	43	9900	2,26	12:88	9,1
B212	20:80	2,5	-	70	420	38	4900	1,79	17:83	6,1
B217	50:50	1,1	Dx	70	960	7	7000	1,52	44:56	16
B237	50:50	1,6	Dx	70	960	38	5400	1,57	39:61	12

Neben den mit AIBN gestarteten Polymerisationen wurde versucht, BPO als Initiator einzusetzen. Diese Versuche blieben erfolglos. Ursache sind die in Kap. 2.2.2 beschriebenen Nebenreaktionen, die zur Zerstörung von TEMPO führen.

Das hier beschriebene Verfahren zur Herstellung eines alkoxyaminfunktionalisierten Rückgratpolymers wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben. In den vorliegenden Publikationen wurden alkoxyaminfunktionalisierte Monomere in einem separaten Prozess hergestellt und anschließend copolymerisiert.<sup>62-66</sup> Diese Verfahren erforderten erheblichen synthetischen Aufwand (Chromatografie) und führten nur zu geringen Produktmengen.

Polymerisierbare N-Oxyle wurden ebenfalls in einem Zweischnittprozess (Terminierung / Polymerisation) zur Synthese funktionalisierter Rückgratpolymere genutzt.<sup>67,68</sup> Hierbei wurde das Rückgrat jedoch durch ATRP hergestellt, wodurch in diesem System zwei Nachteile vereint wurden. Die ATRP verursacht Verunreinigungen durch Metallhalogenidrückstände, während die SFRP für akzeptable Polymerisationsgeschwindigkeiten hohe Temperaturen erfordert.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Verzweigungszahlen von 2 – 16 erscheinen zunächst recht gering. Diese Werte sind jedoch im Vergleich mit den Werten der literaturbekannten Produkte (Tab. 2, S. 27) als normal zu bewerten. Ähnliche Verhältnisse gelten für die Molmassen der Stammpolymere, die mit 4000 bis 10000 g/mol relativ gering erscheinen, aber in der gleichen Größenordnung wie die meisten Literaturdaten liegen. Die in der Literatur vorgestellten, radikalisch hergestellten Stammpolymere<sup>63,67,68</sup> haben Molmassen zwischen

6200 und 12000 g/mol. Erst unter Einbeziehung der metallocenkatalysierten<sup>64</sup> und anionischen<sup>65,66</sup> Synthesen erweitert sich dieser Bereich auf 2000 bis 59000 g/mol.

Mit der vorliegenden Methode ist es gelungen, mit geringem synthetischen Aufwand Rückgratpolymere mit N-Oxyl-Funktionalitäten herzustellen. Das Verfahren eröffnet die Möglichkeit, Kammpolymere ausschließlich durch radikalische und anschließende N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisation zu synthetisieren.

#### 4.3.4 Pfropfcopolymerisation

Zur Pfropfung (z.B. Versuch B175) wurde das Rückgratpolymer (hier B171-1) in Styrol gelöst und die Reaktion durch Aufheizen auf 125 °C gestartet. Das Rückgratpolymer ist ein multifunktionelles, polymeres Alkoxyamin, daher waren weitere Zusätze (Initiator, Terminator) nicht notwendig. Die Polymerkonzentration wurde so gewählt, dass die Konzentration der Alkoxyamineinheiten 8 mmol/L betrug. Bei einer Anzahl von 4,9 Funktionalitäten je Kette ergab sich eine Polymerkonzentration von 1,6 mmol/L. Zum Vergleich wurde eine lineare Makroinitiatorpolymerisation mit Styrol durchgeführt (B089, 8 mM MI).

Das zeitabhängige Umsatzverhalten (Abb. 69) war bei der Pfropfung identisch mit dem linearen Vergleichsversuch. Die Bruttogeschwindigkeit betrug 10,1 %/h (linear 10,8 %/h). Das entspricht den Erwartungen für eine kontrollierte Styrolpolymerisation, bei der die Bruttogeschwindigkeit der thermischen Polymerisation von Styrol entspricht (s. Kap. 2.2.1).

Die zahlenmittlere Molmasse (Abb. 70) stieg mit zunehmendem Umsatz an. Der Anstieg war zunächst deutlich stärker als bei der linearen Polymerisation, flachte jedoch bei fortschreitender Reaktion etwas ab. Die Polydispersitäten waren deutlich erhöht.

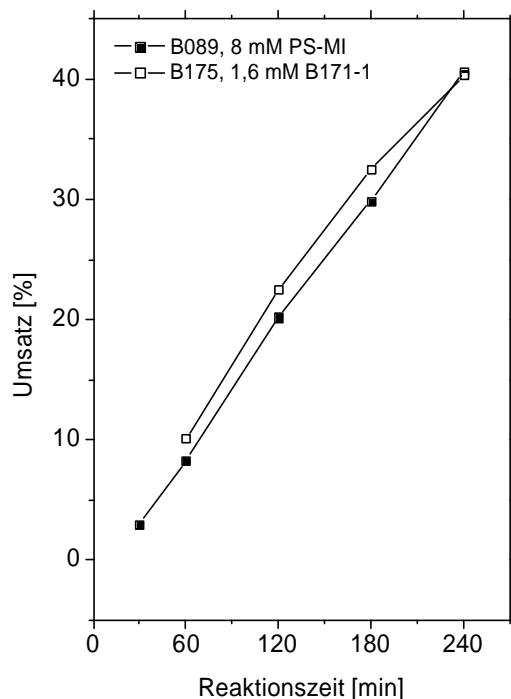


Abb. 69: Umsatz-Zeit-Verhalten der Pfropfung B175: Styrol, 125 °C, Rückgrat B171-1 (1,6 mM,  $N_{br} = 4,9$ ); Vergleichsversuch B089: lineare Styrolpolymerisation mit PS-MI B082

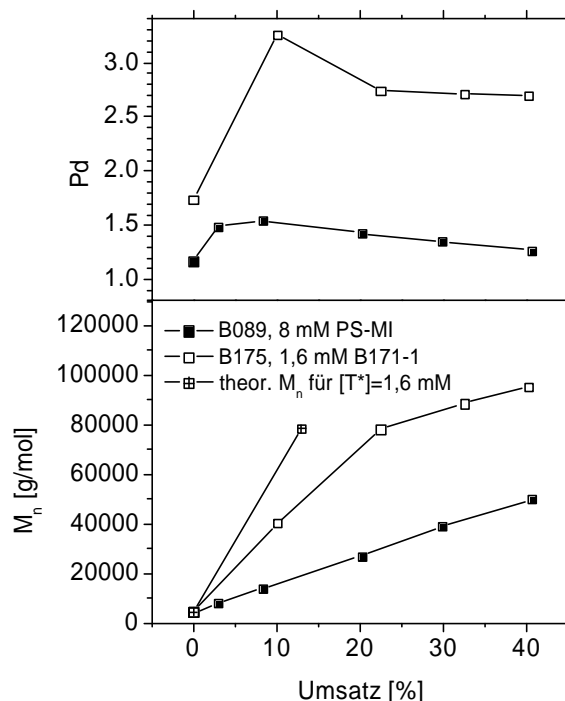


Abb. 70: Entwicklung von Molmassen und Polydispersitäten der Versuche B175 und B089, zum Vergleich die theoretische Molmasse bei  $[MI] = 1,6 \text{ mM}$

Der stärkere Molmassenanstieg entspricht durchaus den Erwartungen für eine Pfropfung, da sich verglichen mit der linearen Polymerisation bei gleichem Umsatz die gleiche Menge Monomer auf eine geringere Anzahl Polymermoleküle (1,6 mM) aufteilt. Dennoch kann das vorliegende Ergebnis nicht als Beweis für eine Pfropfung angesehen oder die erhaltenen Werte direkt verwendet werden. Verschiedene Einflüsse können die  $M_n$ -Werte verfälschen bzw. eine nicht existente Pfropfung vortäuschen:

1. Eine thermische Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines „toten“ Polymers liefert hohe, annähernd konstante Molmassen. Das gemeinsame Zahlenmittel des vorgelegten und des thermisch erzeugten Polymers steigt jedoch durch die mengenmäßige Zunahme des thermischen Polymers wie bei einer kontrollierten Polymerisation mit dem Umsatz an.
2. Die Zunahme der Molmassen über den Umsatz ist eine Funktion der Alkoxyaminkonzentration (s. Kap. 2.2.3). Kommt es im Verlauf der Pfropfung zur Deaktivierung von Funktionalitäten des Rückgrates, sinkt die tatsächliche Alkoxyaminkonzentration, was einer verstärkten Zunahme der Molmassen entspricht. In Abb. 70 ist zum Vergleich die theoretische

Molmasse einer Polymerisation mit einem monofunktionellen Makroinitiator mit der Konzentration 1,6 mM aufgetragen, die sogar noch deutlich höher liegt als die der Pfropfung.

3. Verzweigte Polymere erscheinen in der GPC kleiner als lineare Polymere gleicher Molmasse (s. Kap. 2.3.6).
4. Die Abbruchreaktionen bei einer linearen kontrollierten Styrolpolymerisation erzeugen „tote“ Ketten mit etwa der doppelten Länge wie das aktive Polymer (Radikalkombination). Der Kettenabbruch bei der Pfropfung liefert jedoch, sowohl bei der Kombination von Polymerradikalen, als auch bei der Disproportionierungsreaktion mit dem N-Oxyl, Polymerketten, die deutlich geringere Molmassen haben als das (aktive) Kammpolymer (Abb. 71). Es kommt dadurch zu einer Verringerung von  $M_n$  und zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung.

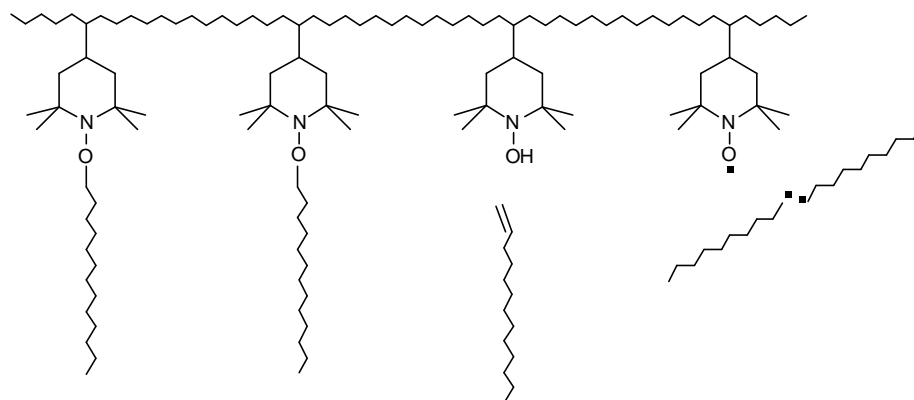


Abb. 71: Abbruchreaktionen bei der Insertionspfropfung

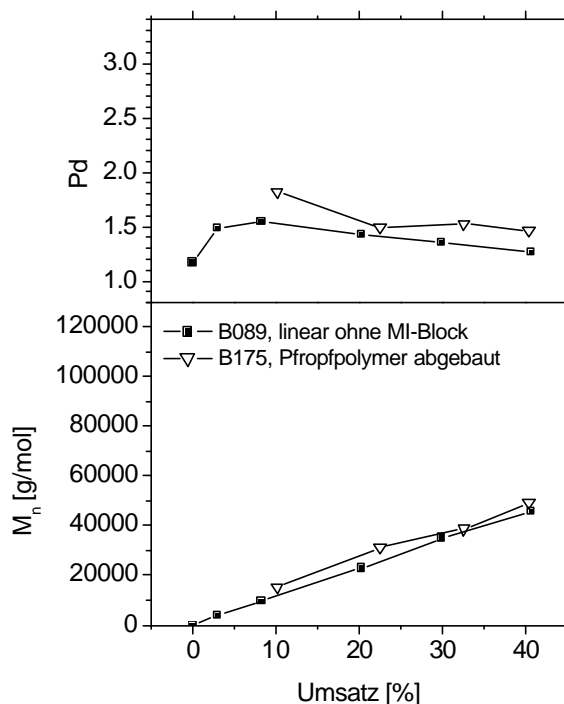
### Spaltung der Polymere

Aus den oben genannten Gründen ist es für eine zuverlässige Beurteilung des Molmassenverhaltens erforderlich, die Molmassen der separierten Seitenketten zu untersuchen. Dazu wurde das erhaltene Polymer, wie bereits in Kap. 4.2 beschrieben, mit Ascorbinsäure an den Verzweigungspunkten gespalten. Nach der Spaltung wurden in der GPC ausschließlich die Seitenketten detektiert. Das hatte einerseits den Grund, dass das Rückgrat hier nur einen geringen Massenanteil des Pfropfpolymer ausmachte, andererseits konnte das nach dem Abbau hydroxyfunktionalisierte Rückgrat nicht mehr in der GPC analysiert werden, da es durch spezifische Wechselwirkungen der OH-Gruppen an das Säulenmaterial gebunden wurde.

In Abb. 72 sind die  $M_n$ - und  $Pd$ -Werte des abgebauten Pfropfpolymer dargestellt. Zum Vergleich sind die Werte der linearen Polymerisation aufgetragen.

Von den  $M_n$ -Werten der linearen Polymerisation wurde dabei die Molmasse des Makroinitiators (4100 g/mol) abgezogen, um nur das tatsächlich neu gebildete Polymer zu betrachten. Sowohl die Molmassen als auch die Polydispersitäten des Pfropfpolymeren sind gesunken und liegen jetzt nur noch geringfügig über den Vergleichswerten.

Abb. 72: Zahlenmittlere Molmassen und Polydispersitäten der separierten Seitenketten des Pfropfpolymeren B175 im Vergleich mit der linearen Polymerisation B089



Zur weiteren Bestätigung der Ergebnisse sind in Abb. 73 (oberes Diagramm) die über den Umsatz skalierten Molmassenverteilungen der Pfropfung zu verschiedenen Zeiten aufgetragen. Die Kurven zeigen Schultern auf der Seite niedriger Molmassen, die sich mit fortschreitender Reaktion stärker ausprägen und auf die abgespaltenen, irreversibel terminierten Seitenketten zurückzuführen sind. Das untere Diagramm zeigt die zugehörigen Molmassenverteilungen der abgebauten Produkte. Es ist zu erkennen, dass die Verteilungen beim Abbau schmaler werden und sich entsprechend dem Abbau zu niedrigeren Molmassen verschieben. Anzeichen einer Bimodalität sind nicht mehr zu beobachten. Die Maxima befinden sich etwa im Bereich der Schultern der jeweiligen Pfropfprodukte.

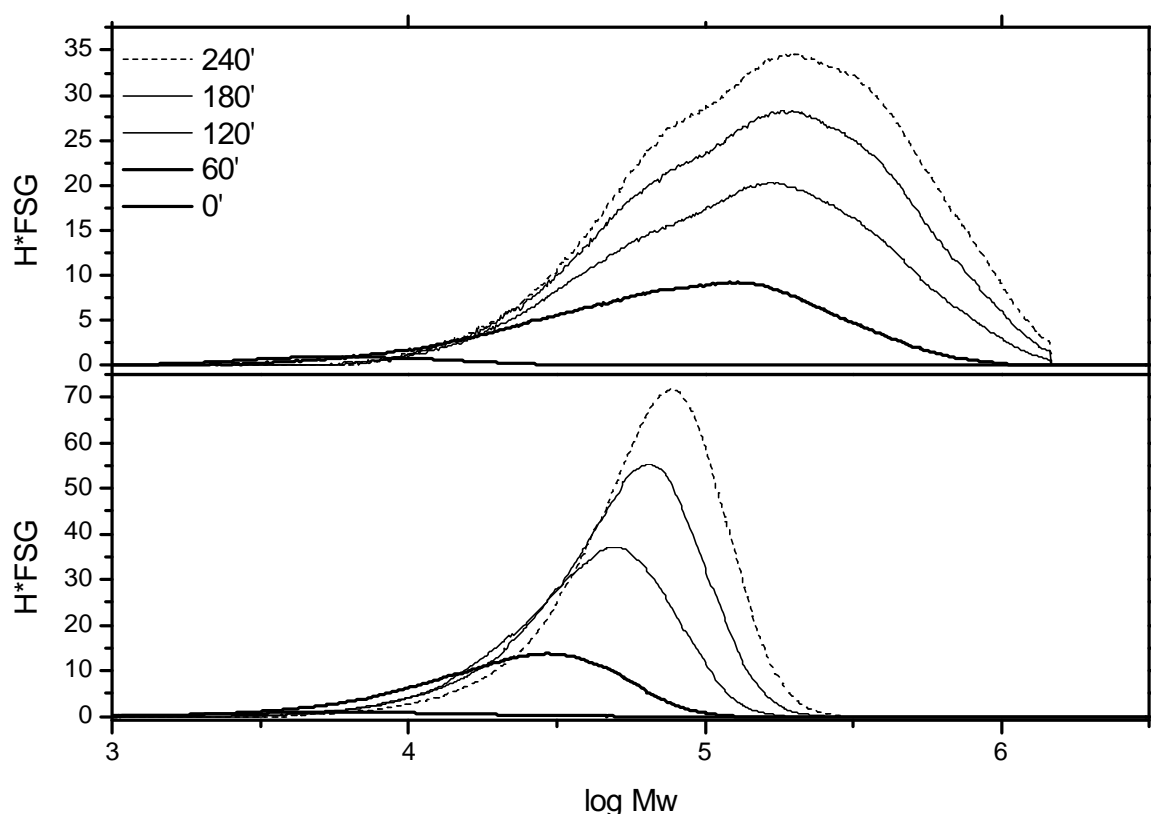


Abb. 73: Skalierte Molmassenverteilungen der Pfropfung B175 (oben) und des abgebauten Pfropfproduktes (unten)

Das Abbauverhalten liefert den Beweis für die erfolgte kontrollierte Pfropfung. Durch die Abbaubarkeit der erhaltenen Polymere kann insbesondere eine thermische Styrolpolymerisation in Gegenwart eines inaktiven Rückgrates ausgeschlossen werden. Die zunehmende Molmasse der Pfropfäste belegt in Verbindung mit den niedrigen Polydispersitäten den kontrollierten Polymerisationsverlauf. Die Versuche zeigen, dass es möglich ist, das Kettenwachstum durch mehrere an einer Polymerkette fixierte N-Oxyle zu kontrollieren. Die Übereinstimmungen mit dem Vergleichsversuch zeigen weiterhin, dass sich die Pfropfung in die bestehenden kinetischen und mechanistischen Vorstellungen zum Verlauf der SFRP integriert. Die Molmassen der Pfropfäste nahmen in gleichem Maße zu wie die Molmassen bei der linearen Polymerisation mit gleicher N-Oxyl-Konzentration.

Die bei der Polymerisation mit Bi- und Trinitroxiden beobachteten Abweichungen konnten hier nicht festgestellt werden. Der Grund hierfür kann im größeren Abstand zwischen den N-Oxylen bei der Pfropfung gesucht werden. Es

befinden sich hier ca. 6 Styroleinheiten zwischen den jeweiligen Pfropfstellen (s. Tab. 13, S. 96), während die N-Oxyle bei den Bi- und Trinitroxidpolymerisationen nur durch einen Phenylring getrennt waren.

Eine Spaltung von Kammpolymeren mit Ascorbinsäure wurde auch von Hua et al.<sup>67</sup> vorgenommen (Kap. 2.3.4). Auf Grund anderer Strukturverhältnisse wurden dabei Rückgrat und Seitenketten in der GPC gemeinsam als bimodales Signal detektiert. Eine separate Auswertung der Molmassenentwicklung der Seitenketten war daher nicht möglich. Yang et al.<sup>70</sup> bauten in analoger Weise ein Hyperlink-Polymer ab (Kap. 2.3.5). Hierbei wurde aus dem multimodal verteilten Polymer ein lineares, monomodales Produkt mit geringer Polydispersität. Die Molmassen hatten erwartungsgemäß abgenommen und lagen etwa 10 % über den Werten eines linearen Vergleichsversuches. Aus dem linearen Anstieg der Molmassen mit dem Umsatz und den geringen Polydispersitäten wurde auf den kontrollierten Verlauf der vorangegangenen Polymerisation geschlossen.

Ein Nachteil der vorliegenden Pfropfprodukte liegt in ihrer thermischen Empfindlichkeit. Da die Seitenketten mit dem Rückgrat über eine Bindung verknüpft sind, die oberhalb von 100 °C dissoziiert, kann es unter thermischer Belastung beim Produkt zu Abbauerscheinungen kommen.

Brinkmann-Rengel et al.<sup>69</sup> haben das Molmassenverhalten von Pfropf- bzw. Hyperlink-Polymeren mit N-Oxyl-Bindungen an den Verzweigungspunkten unter thermischer Beanspruchung untersucht. Die Produkte wurden dazu einem Extrusions- bzw. Spritzgießprozess bei 160 °C unterzogen. Bei der Extrusion wurde eine Abnahme der Molmasse beobachtet, während beim Spritzgießen auf Grund der geringeren Verweilzeit die Molmassenverteilung nahezu unverändert blieb.

Neben dem Molmassenabbau bei der Verarbeitung, der durch eine Optimierung der Parameter reduziert werden kann, ist auch die spätere Anwendungstemperatur zu berücksichtigen. Der Einsatz als Konstruktionswerkstoff wird damit zweifelhaft. Für Pfropfpolymeren ist jedoch eine Reihe von Einsatzgebieten bekannt, die keine Stabilität oberhalb von 100 °C erfordern. Beispiele sind der Einsatz als Tenside, Superabsorber, Ionenaustauscher oder für Textilfasern in der Bekleidungsindustrie.

Zusammenfassend lässt sich die hier beschriebene Insertionspfropfung folgendermaßen charakterisieren:



- Das Wachstum von Pfropfästen wird durch mehrere am Rückgrat fixierte N-Oxyle kontrolliert.
- Niedermolekulare N-Oxyle liegen nicht vor.
- Es werden Seitenketten mit Polydispersitäten unter 1,5 erhalten.
- Abbruchreaktionen führen zur Bildung linearer Nebenprodukte.
- Kombinationsabbrüche, die zur intermolekularen Kupplung von Pfropfmolekülen führen sind nicht möglich.
- Der Anteil an nicht gepfropften Seitenketten im Produkt ist verglichen mit üblichen radikalischen Pfropfungen sehr gering.
- Der Anteil nicht gepfropfter Rückgratketten ist praktisch Null.
- Pfropfungen höherer Ordnung finden nicht statt.
- Vernetzungen finden nicht statt.
- Die erhaltenen Polymere können selektiv an den Verzweigungspunkten gespalten werden. Eine realistische Analytik der Molmassen der Seitenketten wird dadurch möglich.

#### 4.3.5 Einfluss der Rückgratkonzentration

Im Folgenden wurde die eingesetzte Konzentration des Rückgratpolymers variiert. Als Pfropfgrundlage kam das Produkt B182 mit  $N_{br} = 3$  und  $M_n = 4300$  g/mol zum Einsatz. In Tab. 12 sind die verglichenen Ansätze dargestellt. Es ist zu beachten, dass einerseits die Polymerkonzentration des eingesetzten Makroinitiators  $[MI]$  und andererseits die Konzentration der N-Oxyle  $[N]$  verzeichnet sind. Letztere wurde durch Multiplikation von  $[MI]$  mit der Verzweigungszahl  $N_{br}$  errechnet. Durch die vergleichsweise geringe Verzweigungszahl des Rückgratpolymers war es möglich, kontrollierte Pfropfungen sowohl bei gleicher Alkoxyaminkonzentration (B301) als auch bei gleicher Polymerkonzentration (B193) wie im Vergleichsversuch durchzuführen.

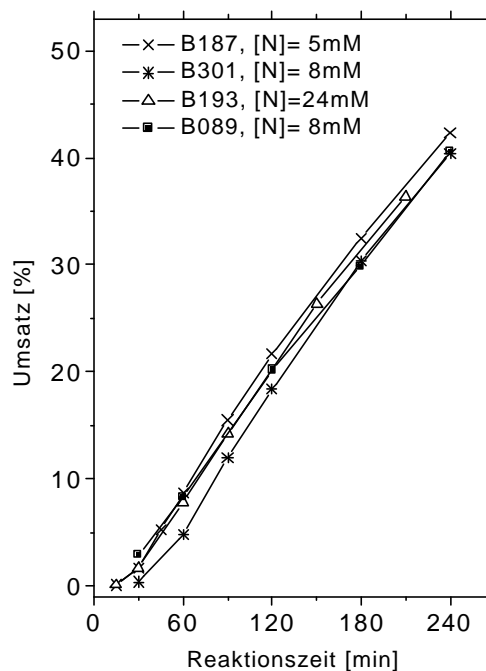
Das Umsatz-Zeit-Verhalten (Abb. 74) war auch hier erwartungsgemäß unabhängig von der Konzentration der eingesetzten N-Oxyl-Verbindung. Es unterschied sich nicht vom linearen Vergleichsversuch.

Die Molmassen der Pfropfprodukte (Abb. 75) aus den Versuchen B187 und B301 ( $[N] = 5$  bzw. 8 mM) zeigten ähnliches Verhalten wie bei der in Kap. 4.3.4 beschriebenen Pfropfung. Der Anstieg von  $M_n$  war stärker als im linearen Versuch, flachte später jedoch ab.

Versuch Nr.	MI Nr.	$N_{br}$	$[MI]$ [mM]	$[N]$ [mM]
B187	B182	3	1,7	5
B301	B182	3	2,7	8
B193	B182	3	8	24
B089	B082	1	8	8

Tab. 12: Durchgeführte Pfropfungen bei Variation der Rückgratkonzentration im Vergleich mit dem linearen Versuch B089,  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$

Abb. 74: Umsatz-Zeit-Verhalten der o.g. Versuche



In Versuch B193 wurde die gleiche Polymerkettenkonzentration wie im Vergleichsversuch eingesetzt. Nach Formel **13** wird die erhaltene Molmasse bei gegebenem Monomerumsatz durch die Konzentration wachsender Polymerketten bestimmt. Für die Zunahme der Molmasse ist es dabei unerheblich, ob die umgesetzten Monomereinheiten nur an einer Funktionalität des Makroinitiators angelagert werden, oder ob sie auf mehrere Funktionalitäten verteilt werden. Unter dem Vorbehalt der beschriebenen Messfehler bei Pfropfprodukten wurden hier ähnliche Molmassen wie im Vergleichsversuch erwartet. Diese Erwartung konnte durch die Messwerte bestätigt werden. Die Polydispersitäten waren bei allen Pfropfungen gleichermaßen erhöht.

Nach dem Polymerabbau (Abb. 76) zeigten folgerichtig die Versuche mit gleichen Alkoxyaminkonzentrationen (8 mM) vergleichbare Molmassen, während bei  $[N] = 24\text{ mM}$  (B193) sehr viel kürzere Ketten erhalten wurden. Die Polydispersitäten sanken erwartungsgemäß und unterschritten in allen Fällen bei hohen Umsätzen die Grenze von 1,5.

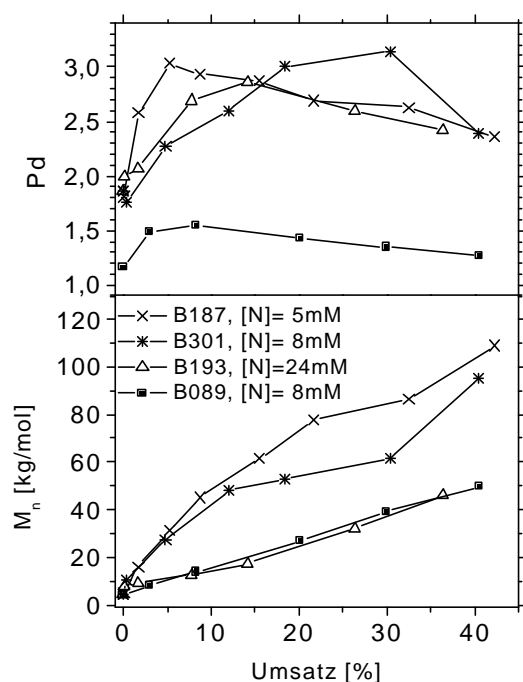


Abb. 75: Molmassen und Polydispersitäten der Versuche aus Tab. 12

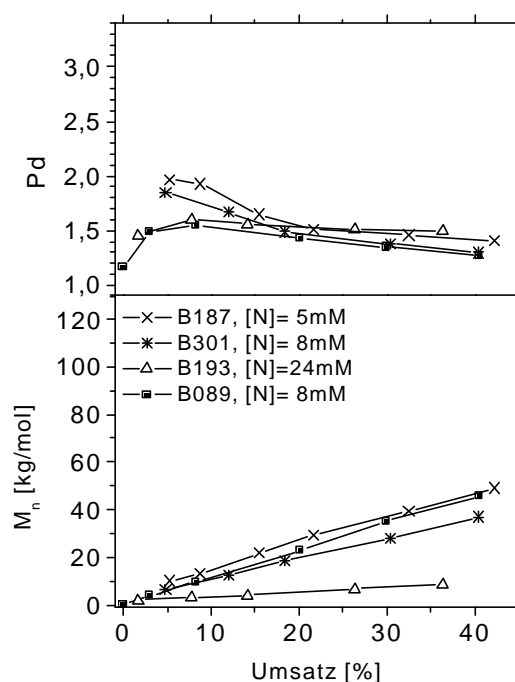


Abb. 76: Molmassen und Polydispersitäten der Versuche aus Tab. 12 nach dem Abbau; bei B089 wurde die Molmasse des MI (4100 g/mol) abgezogen um vergleichbare Werte zu erhalten

#### 4.3.6 Einfluss der Pfropfzweigzahl

Eine wichtige Kenngröße von Pfropfpolymeren ist ihre Pfropfzweigzahl  $N_{br}$ . Es wurde daher untersucht, in welchem Rahmen die Pfropfzweigzahl ohne Verlust der Reaktionskontrolle variiert werden kann. Es wurden vier verschiedene Rückgratpolymere eingesetzt. Die Ansatzdaten sind in Tab. 13 zusammengestellt. Zur Veranschaulichung der Rückgratstruktur enthält die Tabelle die Größe  $d_{AA}$ , die die mittlere Anzahl Styroleinheiten zwischen zwei Alkoxyamineinheiten beschreibt. Die Berechnung erfolgte nach der Formel:

$$d_{AA} = \frac{x_A}{x_S} \quad (29)$$

$x_A$ ,  $x_S$  Molenbrüche der Alkoxyamineinheiten bzw. Styroleinheiten

Tab. 13: Pfropfpolymerisationen in Styrol bei Variation der Pfropfzweigzahl  $N_{br}$  der eingesetzten Rückgratpolymere;  $d_{AA}$  mittlere Anzahl Styroleinheiten zwischen zwei Alkoxyamineinheiten,  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$

Versuch Nr.	MI Nr.	$[MI]$ [mM]	$[N]$ [mM]	$M_n$ [g/mol]	$N_{br}$	$d_{AA}$
B187	B182	1,6	5	4300	3	12
B175	B171-1	1,6	8	4600	5	6,1
B218	B212	1,3	8	4900	6	4,9
B297	B237	0,7	8	5400	12	1,6

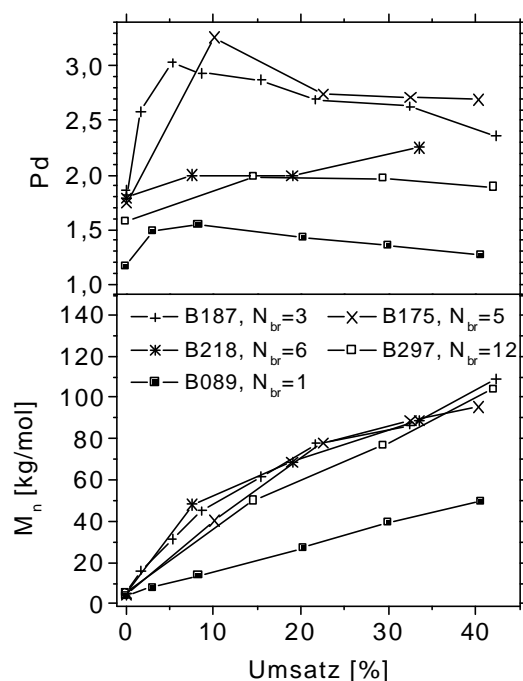


Abb. 77: Molmassen und Polydispersitäten der Versuche aus Tab. 13

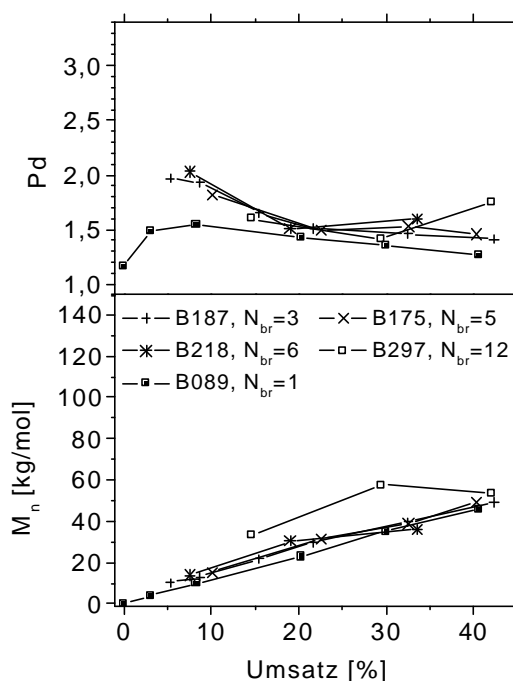


Abb. 78: Molmassen und Polydispersitäten der Versuche aus Tab. 13 nach dem Abbau

Die Entwicklung der Molmassen (Abb. 77) zeigte bei allen vier Versuchen das bereits bekannte Verhalten. Die Polydispersitäten wiesen untereinander deutliche Abweichungen auf, die zunächst keine sinnvolle Interpretation erlaubten. In den zugehörigen Molmassenverteilungen (Abb. 79) zeigte der Versuch mit der höchsten Pfropfzweigzahl (B297) bereits ein abweichendes Verhalten. Während die ersten drei Molmassenverteilungen noch die vertraute Struktur mit einer Schulter bei niedrigen Molmassen zeigten, lag im letzten Fall eine monomodale Verteilung vor.

Die Molmassenentwicklung der separierten Seitenketten (Abb. 78) zeigte ebenfalls einen Unterschied beim Versuch mit der höchsten Pfropfzweigzahl. Die  $M_n$ -Werte waren hier erhöht. Die Polydispersitäten waren jedoch in allen Fällen sehr ähnlich und erreichen die Grenze von 1,5.

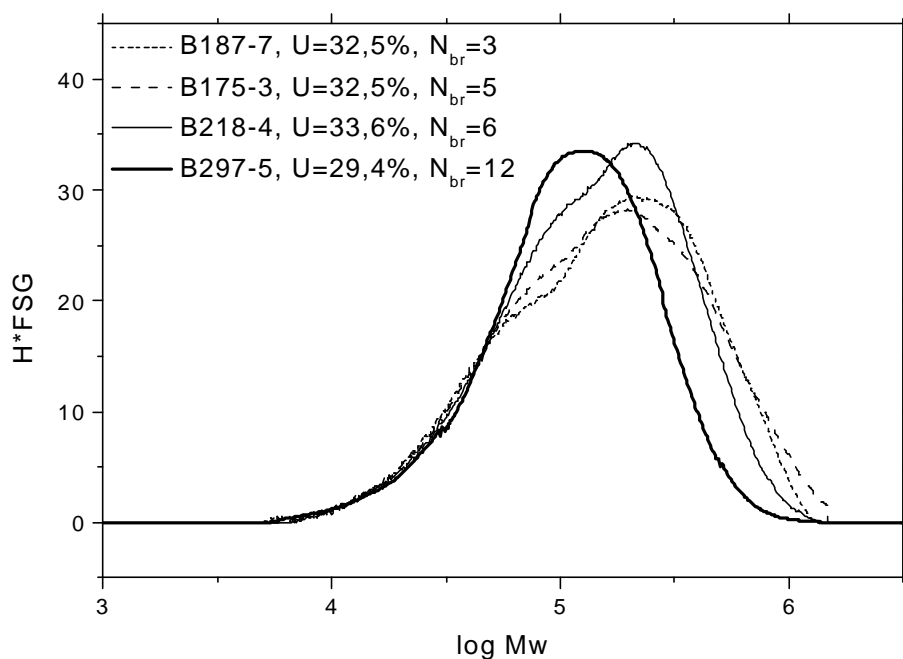


Abb. 79: Skalierte Molmassenverteilungen der Pfropfungen bei Variation von  $N_{br}$ . Es wurde jeweils eine Probe bei ca. 30 % Umsatz ausgewählt. Versuche: Tab. 13

Die Ergebnisse zeigen, dass die Pfropfzweigdichte nicht unbegrenzt erhöht werden kann. Bei einer Pfropfzweigzahl von  $N_{br} = 12$  wurden Veränderungen im Polymerisationsverhalten beobachtet. Diese Zahl erscheint zunächst recht niedrig. Da allerdings zwischen zwei Pfropfstellen hier nur 1 – 2 Styroleinheiten liegen, kann man bereits von einer hohen Pfropfzweigdichte sprechen. Die aktiven Kettenenden sind hier ähnlich nah beieinander wie bei den Versuchen mit Bi- und Trinitroxiden, die ebenfalls Abweichungen im Polymerisationsverhalten gezeigt hatten. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die unmittelbare Nähe der Kettenenden auch hier die Abbruchreaktionen begünstigt. Weiterhin ist der Einfluss der lokalen Konzentrationserhöhung hier stärker als in den anderen Versuchen. Im Normalfall lag die Alkoxyaminkonzentration bei 8 mmol/L. Bei der Pfropfung wurde die Konzentration ebenfalls auf diesen Wert eingestellt. Da sich die N-Oxyle jedoch nicht homogen im System verteilen können, ist von erhöhten Radikalkonzentrationen in der Nähe der

Rückgratketten auszugehen. Dieser Effekt verstärkt sich mit steigender Pfropfzweigzahl.

Eine Begünstigung von Abbruchreaktionen würde zu einem höheren Anteil kürzerer, linearer Ketten führen. Die niedrigen Polydispersitäten der Pfropfzweige sprechen zwar gegen diese Annahme, die Molmassenverteilungskurven stehen jedoch im Einklang mit einem solchen Verhalten. Das Maximum der entsprechenden Verteilung in Abb. 79 (B297-5) liegt etwa im Bereich der Schulter der anderen Kurven, was darauf schließen lässt, dass hier der Anteil linearer Ketten erhöht ist.

Abgesehen von Konzentrationseffekten ist davon auszugehen, dass hier die Kombination von Polymerradikal und Terminator durch die räumlichen Verhältnisse behindert wird. Der gleichzeitige Zugang von 12 Polymerketten, die jeweils eine Knäuelstruktur anstreben, an ein Rückgrat mit einem Polymerisationsgrad von 30, ist wenig wahrscheinlich. Huang et al. (Kap. 2.3.5) hatten an ihren Binitroxidprodukten Paramagnetismus nachgewiesen, es waren also in den isolierten Polymeren Ketten vorhanden, die freie N-Oxyl-Radikale trugen. In ähnlicher Weise ist es denkbar, dass bei der Pfropfung nicht alle Funktionalitäten gleichzeitig genutzt werden, so dass die tatsächliche Pfropfzweigzahl und damit die wirksame Konzentration der N-Oxyle im Gesamtsystem sinkt. Eine Abnahme der N-Oxyl-Konzentration steht im Einklang mit der beobachteten Erhöhung der Molmassen der abgebauten Produkte in Abb. 78.

Weitere vergleichende Betrachtungen mit Literaturdaten sind an dieser Stelle nicht möglich, da sich die publizierten Pfropfzweigzahlen im Wesentlichen im Bereich von <1 bis 5 bewegen. Lediglich Sun et al.<sup>71</sup> haben hier Werte von 8 bzw. 11 erreicht, wobei die Pfropfung in diesem Fall nicht als Insertion, sondern unter Kontrolle eines niedermolekularen N-Oxyls am freien Kettenende durchgeführt wurde.

### 4.3.7 Pfropfung auf Poly(EOEA-co-AOTEMPO)

Pfropfpolymere werden häufig zur Phasenvermittlung zwischen unverträglichen Polymeren oder auch zwischen niedermolekularen Substanzen eingesetzt. Es besteht daher ein Interesse, Pfropfpolymere aus verschiedenartigen Komponenten aufzubauen. Im Folgenden wurde im Rückgratpolymer Styrol durch 2-Ethoxyethylacrylat ersetzt. Es zeichnet sich durch eine höhere Polarität und eine niedrige Glasstemperatur aus. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie die Versuche mit Styrol durchgeführt. Die Eigenschaften

der Produkte sind vergleichbar, lediglich die erhaltene Polydispersität von 4,5 ist relativ hoch und wurde durch Wiederholung des Versuches bestätigt. Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um ein systematisches Problem der GPC-Messung handelt. Polare Polymere (z.B. Polyacrylate) hatten in einigen Fällen eine erschwerte Eluierbarkeit gezeigt, die auf Adsorptionsprozesse mit dem Säulenmaterial zurückgeführt wurde. Die Reaktionsdaten für die Synthese des Rückgratpolymers sind in Tab. 14 zusammengestellt.

Tab. 14: Herstellung eines Rückgratpolymers aus EOEA und AOTEMPO; Ansatz- und Produktdaten, Versuch B211

Ansatzdaten		Produktdaten	
Versuch Nr.:	B211	$U$	68 %
[AIBN]	1 mol/L	$M_n, Pd$	6100 g/mol, 4,5
EOEA:AOTEMPO	90:10 mol%	EOEA:AOTEMPO	87:13 mol%
$T$	70 °C	$N_{br}$	4,7
$t$	540 min	$d_{AA}$	6,7

Dieses Rückgratpolymer wurde in drei verschiedenen Konzentrationen zur Pfropfung in Styrol bei 125 °C eingesetzt. Tab. 15 zeigt die gewählten Ansatzdaten. Das Umsatz-Zeit-Verhalten (Abb. 80) verlief entsprechend den Erwartungen wie bei der linearen Styrolpolymerisation.

Die Molmassen (Abb. 81) entwickelten sich ebenfalls wie in den zuvor beschriebenen Versuchen. Die geringere Molmassenzunahme bei Versuch B236 erklärt sich aus der hohen Rückgratkonzentration. Auch die Polydispersitäten bewegten sich im erwarteten Rahmen und lagen generell höher als im linearen Vergleichsversuch. Der hohe Anfangswert von 4,5 wurde mit steigendem Umsatz schnell ausgeglichen. Das kann einerseits durch die niedrigere  $Pd$  der kontrolliert wachsenden Pfropfäste hervorgerufen worden sein. Es ist aber auch denkbar, dass das Elutionsproblem des Rückgrates durch die Styroläste überwunden wurde und die Messwerte mit fortschreitender Pfropfung realistischer wurden.

Versuch Nr.	MI Nr.	$N_{br}$	$[MI]$ [mM]	$[N]$ [mM]
B235	B211	5	1,0	5
B219	B211	5	1,7	8
B236	B211	5	2,5	12
B089	B082	1	8	8

Tab. 15: Durchgeführte Pfropfreaktionen auf Poly(EOEA-co-AOTEMPO) in Styrol bei 125 °C

Abb. 80: Umsatz-Zeit-Verhalten der o.g. Versuche

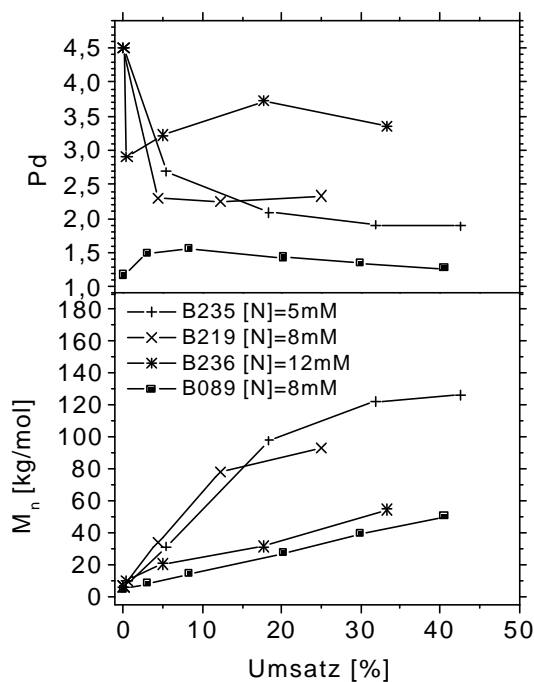
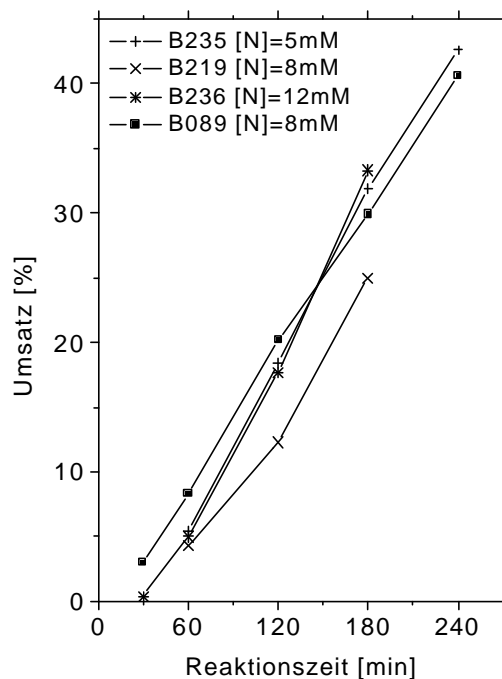


Abb. 81: Molmassen und Polydispersitäten der Versuche aus Tab. 15

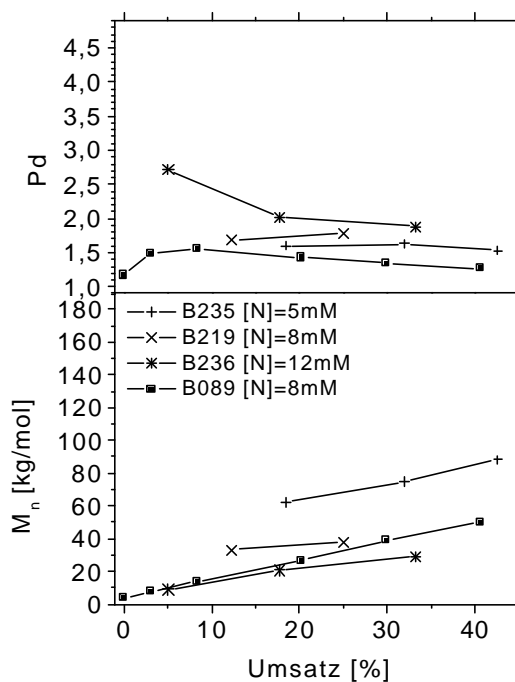


Abb. 82: Molmassen und Polydispersitäten der Versuche aus Tab. 15 nach dem Abbau

In Tab. 16 sind ausgewählte Glastemperaturen der Pfropfpolymeren im Vergleich mit dem Stammpolymer B211 dargestellt. Durch das gleichzeitige



Wachstum von fünf Seitenketten nahm der relative Anteil des Rückgrates im Pfropfpolymer ( $x_{Acr}$ ) schnell ab. B236-3 war daher die Probe mit dem höchsten Rückgratanteil, die für eine Messung der Glasstemperatur in ausreichender Menge zur Verfügung stand. Die Messwerte zeigten die erwartete Tendenz. Das Stammpolymer lag entsprechend dem dominierenden EOEA-Anteil mit seiner Glasstemperatur deutlich unter 0 °C (vgl. Kap. 4.1.3,  $T_g$  (PEOEA) = -40 °C, B117). Mit steigendem Styrolanteil näherte sich  $T_g$  den Erwartungswerten für Polystyrol an ( $T_g$  (PS) = 98 °C, WEBI18). Probe B236-3 zeigte hierbei trotz des geringen Acrylatanteils von 4mol% mit 59 °C bereits eine deutlich geringere Glasstemperatur als Polystyrol.

Tab. 16: Glasstemperaturen der Pfropfpolymeren mit Poly(EOEA-co-AOTEMPO) als Stammpolymer im Vergleich mit dem ungepfropften Stammpolymer B211;  $x_{Acr}$  Molenbruch der Acrylateinheiten (EOEA und AOTEMPO) im gesamten Polymer

Probe Nr.	$M_n$ [g/mol]	$x_{Acr}$ [mol%]	$T_g$ [°C]
B211	6100	100	-27
B236-3	31200	4	59
B219-3	77900	2	99
B235-4	126000	1	92

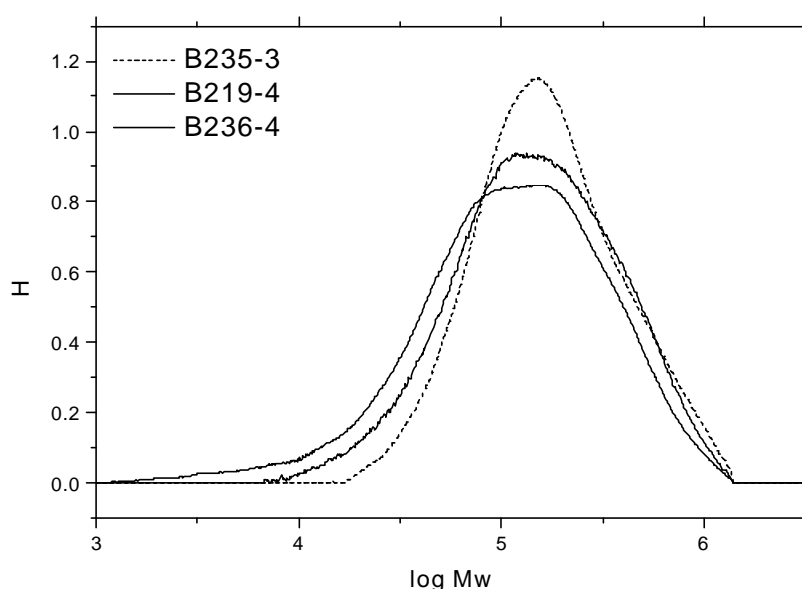


Abb. 83: Ausgewählte Molmassenverteilungen der Pfropfungen von Styrol auf Poly(EOEA-co-AOTEMPO); Versuche aus Tab. 15

Abb. 83 zeigt einige Molmassenverteilungen der Pfropfprodukte. Es wurden hier keine Schultern erhalten, die sich reproduzierbar den terminierten Ketten zuordnen ließen. Die Verteilungen waren im Allgemeinen monomodal und zeigten nur leichte, unspezifische Asymmetrien. Das Verhalten lässt vermuten, dass hier die Signale von linearen und verzweigten Komponenten ähnliche Intensitäten haben. Das heißt, dass bei dieser Pfropfung mehr lineare Ketten gebildet wurden, als bei den Pfropfungen auf styrolhaltige Stammpolymere.

Nach dem Abbau (Abb. 82) waren  $M_n$  und  $Pd$  gesunken, lagen aber auf höherem Niveau als bei den zuvor beschriebenen Pfropfungen. Eine erhöhte Molmasse lässt wiederum auf eine gesunkene N-Oxyl-Konzentration in Folge von Abbruchreaktionen schließen.

Die erhöhten Polydispersitäten können nicht auf einen Verlust der Reaktionskontrolle durch eine zu niedrige N-Oxyl-Konzentration zurückgeführt werden, da die  $Pd$ -Werte mit Erhöhung der Konzentration des Rückgrates gestiegen sind. Die Polydispersität des Rückgrates hat hier auch keine Auswirkungen mehr, da in den abgebauten Proben nur die Seitenketten enthalten sind. Ein Einfluss der Polydispersität des Rückgrates auf das Wachstum der Pfropfäste erscheint wenig wahrscheinlich.

Es ist daher davon auszugehen, dass hier verstärkt Abbruchreaktionen auftreten. Die Ursache hierfür könnte in den veränderten sterischen Verhältnissen des Rückgrates und in dessen höherer Polarität gesucht werden. Eine stärkere Abschirmung der N-Oxyle durch benachbarte Ethoxyethylgruppen sowie eine veränderte Konformation des Rückgrates in Lösung durch polare Wechselwirkungen sind denkbar.

Diese Ergebnisse zeigen, dass es mit dem vorliegenden Verfahren möglich ist, eine Pfropfung von Styrol auf ein Polyacrylat durchzuführen. Die Eigenschaften der Produkte (besonders  $Pd$ ) sind jedoch schlechter als bei der Pfropfung auf Poly(styrol-co-AOTEMPO).

### 4.3.8 Pfropfcopolymere mit Blockcopolymerseitenketten

Einer der Vorteile der SFRP liegt in der Möglichkeit, die erhaltenen Polymere als Makroinitiatoren einzusetzen und damit Blockcopolymere zu erhalten. Die hier hergestellten Pfropfpolymere haben ebenfalls das Potenzial zu derartigen Verlängerungsreaktionen, die zu Pfropfpolymeren mit Blockcopolymerseitenketten führen. Es ergibt sich daraus eine weitere Möglichkeit, verschiedenartige Monomere in einem Pfropfpolymer zu vereinen.

Es wurde ein Pfropfpolymer (B193-7, Rückgrat: Poly(styrol-*co*-AOTEMPO), Äste: Polystyrol) ausgewählt und in einer Mischung aus Styrol und EOEA weiter polymerisiert. Es kam hierbei ein Polymer mit relativ geringer Molmasse zum Einsatz, um auch die Produkte bei hohen Umsätzen noch vollständig in der GPC charakterisieren zu können. Weiterhin konnten dadurch die Lösungsviskositäten im vertretbaren Rahmen gehalten werden. Die Ansatzdaten sind in Tab. 17 zusammengefasst.

Der Umsatz (Abb. 84) entwickelte sich erwartungsgemäß wie im linearen Vergleichsversuch. Die Molmassen und Polydispersitäten sind in Abb. 85 dargestellt (Werte in Tab. 18). Während der Pfropfung stiegen die Molmassen von 32000 auf 126000 g/mol an. Die Polydispersitäten waren hier wie schon bei den zuvor beschriebenen Pfropfungen erhöht (2 – 3,3). Nach dem Abbau lagen die Molmassen und Polydispersitäten folgerichtig niedriger. Abb. 85 enthält neben den Molmassen des Pfropfproduktes auch die Molmassen der neu gebildeten Polymere des linearen Versuches und der Pfropfung. Von den  $M_n$ -Werten des linearen Versuches wurde dabei die Molmasse des Makroinitiators von 4100 g/mol abgezogen. Von den Molmassen der abgespaltenen Äste wurde der Anteil abgezogen, der bereits im Ausgangspolymer enthalten war (6800 g/mol). Es ist zu erkennen, dass die Molmassen in beiden Fällen in gleichem Maße zugenommen haben.

Tab. 17: Ansatzdaten der Verlängerungsreaktion B214 des Pfropfpolymeres B193-7

Versuch B214			
MI Nr.	B193-7	$N_{br}$	4
$M_n$ (gesamt)	32000 g/mol	$[MI]$	2 mmol/L
$M_n$ (Rückgrat)	4300 g/mol	S:EOEA	80:20 mol%
$M_n$ (Äste)	6800 g/mol	$T$	125 °C

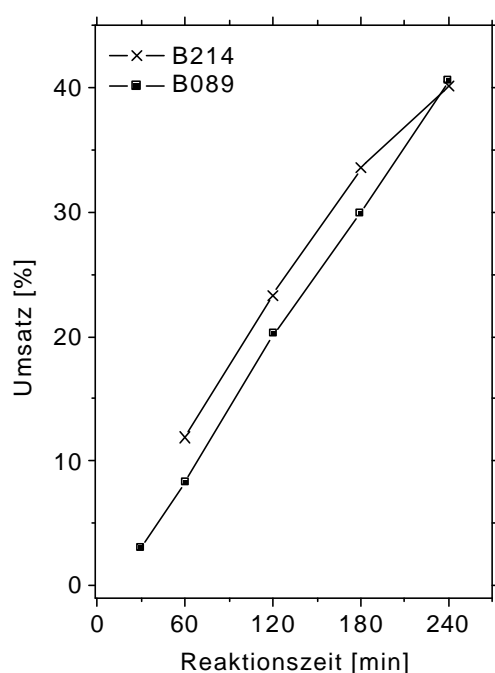


Abb. 84: Umsatz-Zeit-Verhalten der Pfropfung B214 und des linearen Versuches B089

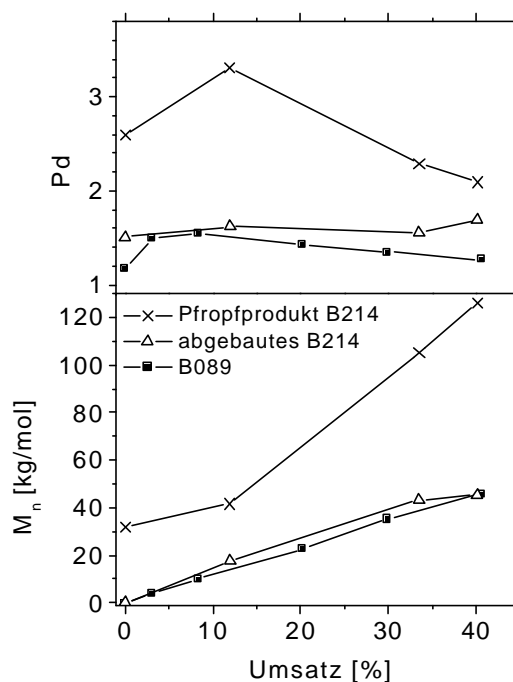


Abb. 85: Molmassen und Polydispersitäten der Pfropfung B214 vor und nach dem Abbau und linearer Versuch B089

Tab. 18: Messdaten der Versuche B214 und B089 und berechnete Werte für Abb. 85;  $x_{EOEA}$  ist der Molenbruch von EOEA im neu gebildeten S-EOEA-Copolymerblock

Pfropfung B214							
$U$ [%]	$M_n$ (gesamt) [g/mol]	$Pd$	$M_n$ (Äste) [g/mol]	$Pd$ (Äste)	$M_n$ (Äste-6800) [g/mol]	$x_{EOEA}$ (Block) [%]	$T_g$ [°C]
0	32000	2,59	6800	1,51	0	-	103
12	41500	3,31	24300	1,62	17500	26	61
34	105000	2,29	50100	1,55	43300	23	67
40	126000	2,09	52100	1,69	45300	22	67

Lineare MI-Polymerisation B089			
$U$ [%]	$M_n$ [g/mol]	$Pd$	$M_n-4100$ [g/mol]
0	4100	1,17	0
3	8000	1,49	3900
8	13900	1,55	9800
20	26900	1,43	22800
30	39200	1,35	35100
41	49900	1,27	45800

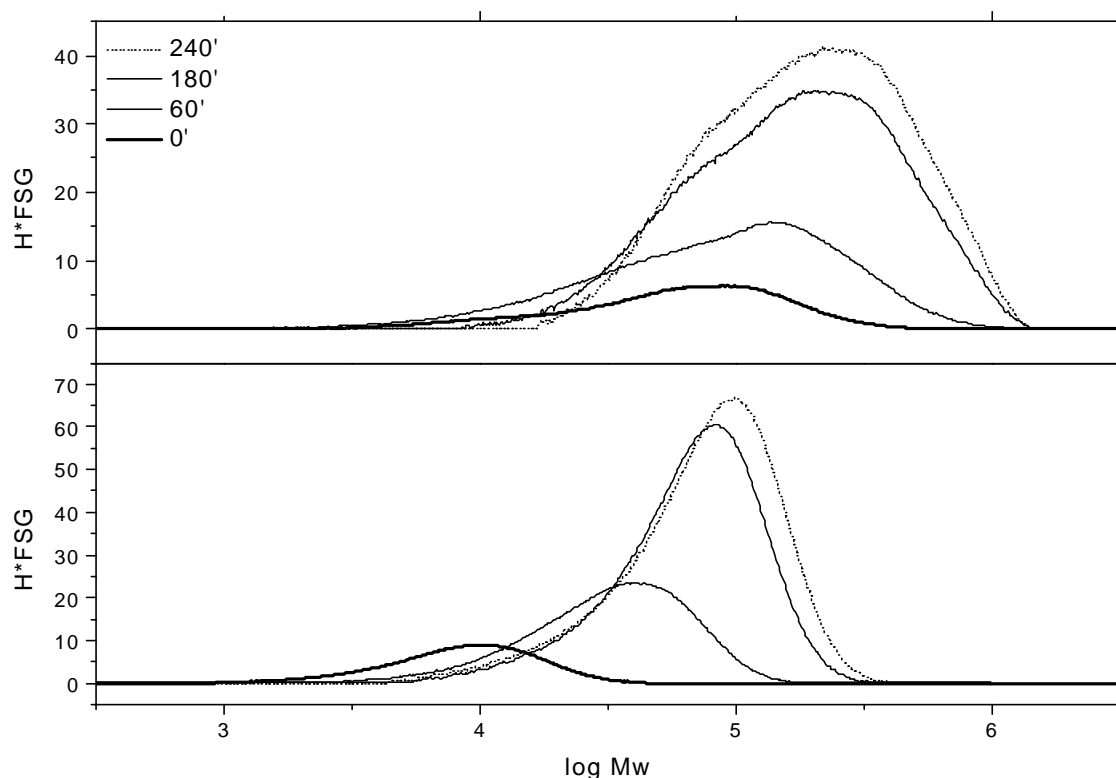


Abb. 86: Skalierte Molmassenverteilungen der Pfropfung B214 oben vor und unten nach dem Abbau mit Ascorbinsäure

In Abb. 86 sind die zugehörigen Molmassenverteilungen dargestellt, die den Reaktionsverlauf veranschaulichen. Das obere Diagramm zeigt die Pfropfprodukte mit breiten Verteilungen und Schultern für die abgespaltenen Äste. Im unteren Diagramm sind die engeren, monomodalen Molmassenverteilungen der separierten Äste aufgetragen.

Aus den Sauerstoffgehalten der Pfropfpolymere wurden weiterhin die Zusammensetzungen der neu gebildeten S-EOEA-Copolymerblöcke berechnet (Tab. 18). Die Werte von 22 – 26 mol% EOEA liegen etwas über der eingesetzten Konzentration von 20 mol% und stimmen damit gut mit dem in Abb. 29 (S. 51) dargestellten Copolymerisationsverhalten von Styrol und EOEA überein. Die Glastemperaturen zeigten eine Abnahme von 103 °C für den Polystyrolkamm ( $T_g$  (PS) = 98 °C, WEBI18) auf 60 – 70 °C für die EOEA-haltigen Pfropfprodukte. Eine analytische Unterscheidung der einzelnen Proben war nicht möglich, die Abnahme von  $T_g$  entsprach jedoch unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Kap. 4.1.3 (Abb. 30) den Erwartungen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass es möglich war, die Äste des eingesetzten Pfropfpolymers in einer Blockcopolymerisation zu verlängern und damit

ein Pfropfpolymer herzustellen, welches sich aus einem S-co-AOTEMPO-Rückgrat und aus Seitenketten aus einem Styrolblock und einem Styrol-EOEA-Copolymerblock zusammensetzt. Die Polymerisation zeigte dabei ein Umsatz- und Molmassenverhalten, das den Erwartungen an eine N-Oxyl kontrollierte Copolymerisation entsprach.

Ein ähnliches Produkt wurde bisher nur von Stehling et al.<sup>64</sup> publiziert. Dabei wurden die Äste eines mit Polystyrol gepfropften Polyolefins mit *p*-Acetoxystyrol verlängert. Der Syntheseweg unterscheidet sich jedoch grundlegend vom hier vorgestellten Verfahren (vgl. Kap. 2.3.4).

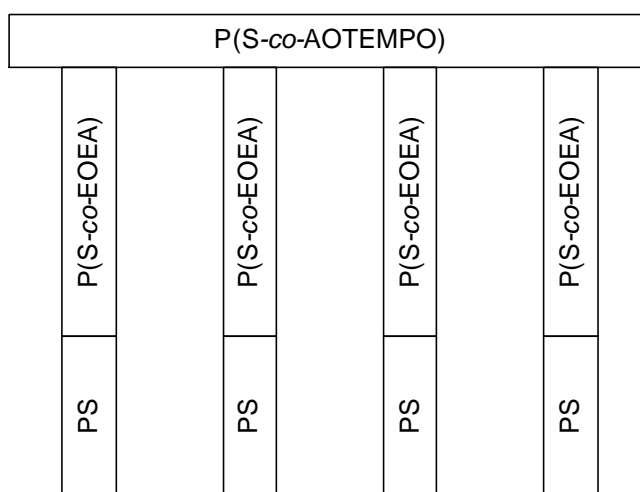


Abb. 87: Struktur der Pfropfpolymere aus Versuch B214; Poly(styrol-co-AOTEMPO)-g-(poly(styrol-co-EOEA)-b-polystyrol)

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden durch N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol und Acrylsäurederivaten Polymere mit verschiedenen Architekturen hergestellt.

Die N-Oxyl kontrollierte Copolymerisation von Styrol mit N-Acryloylmorpholin (AMo), 2-Ethoxyethylacrylat (EOEA), Isobornylacrylat (iBoA) bzw. Acrylsäure (AS) wurde untersucht. Ein kontrollierter Polymerisationsverlauf konnte bis zu 50 mol% AMo, EOEA oder iBoA bzw. bis zu 15 mol% AS im Monomergemisch erreicht werden.

Die Bruttogeschwindigkeiten der Copolymerisationen waren bei AMo und EOEA bis zu einem Acrylatanteil von 70 bzw. 60 mol% konstant. Die von den Methacrylaten bekannte Abnahme der Geschwindigkeit trat hier in Folge der höheren Wachstumskonstanten  $k_p$  der Acrylate nicht auf, so dass eine N-Oxyl kontrollierte Polymerisation über weite Konzentrationsbereiche ohne Einbußen in der Geschwindigkeit möglich war. Der Einsatz von zusätzlichem Initiator zum Ausgleich der fehlenden Selbstinitiierung war dabei nicht nötig. Bei iBoA kam es zu einer kontinuierlichen Abnahme der Geschwindigkeit. AS zeigte bereits im Konzentrationsbereich bis 20 mol% AS eine Verdreifachung der Polymerisationsgeschwindigkeit, was mit der Protonierung des Nitroxides durch AS begründet wurde.

Es wurden folgende Copolymerisationsparameter bestimmt:  $r_{AMo} = 0,52 / r_S = 0,59$ ;  $r_{EOEA} = 0,54 / r_S = 0,56$ ;  $r_{iBoA} = 0,81 / r_S = 0,67$ . Zur Bestätigung der Endgruppenfunktionalisierung wurden die hergestellten Copolymere erfolgreich zur Initiierung von Blockcopolymerisationen in Styrol eingesetzt. Weiterhin wurden die Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung untersucht. Ausgehend von Polystyrol mit  $T_g = 98\text{ °C}$  stiegen die Glastemperaturen der kontrolliert hergestellten Polymere bei steigendem Anteil AMo auf  $136\text{ °C}$ , bei iBoA auf  $110\text{ °C}$  und bei AS auf  $120\text{ °C}$  an. Bei EOEA kam es zu einer Senkung von  $T_g$  auf bis zu  $-1\text{ °C}$ .

Ein Binitroxid und ein Trinitroxid wurden synthetisiert und als Terminatoren in Polymerisationen von Styrol eingesetzt. Dabei wurden lineare bzw. sternförmige Polymere mit einer zentralen Nitroxidfunktionalität erhalten. Die Polymere konnten durch Reaktion mit Ascorbinsäure an der Nitroxidfunktionalität gespalten und dadurch weitergehend untersucht werden. Der kontrollierte

Reaktionsverlauf konnte durch den linearen Anstieg der Molmassen mit dem Umsatz und durch Polydispersitäten unter 1,5 nachgewiesen werden.

Gegenüber Versuchen mit OH-TEMPO ergaben sich Abweichungen in der Entwicklung von Umsatz und Molmassen, die auf Veränderungen der Abbruchmechanismen in Folge der kinetischen und räumlichen Verhältnisse in der Umgebung der aktiven Kettenenden zurückgeführt wurden. Alle erhaltenen Molmassenverteilungen waren monomodal. Die Abbruchprodukte zeigten sich in einem Tailing im Bereich niedriger Molmassen.

Weiterhin wurden durch N-Oxyl kontrollierte Polymerisation Pfropfcopolymere hergestellt. Dazu wurde aus Acryloylchlorid und OH-TEMPO das polymerisierbare N-Oxyl AOTEMPO synthetisiert. Aus AOTEMPO und Styrol konnte in einer zweistufigen Reaktion ein alkoxyaminfunktionalisiertes Stammpolymer hergestellt werden, welches in der anschließenden Pfropfung als makromolekulares Polynitroxid wirkte. Die N-Oxyl-Gruppen waren dabei am Rückgrat fixiert, die Pfropfung verlief daher über einen Insertionsmechanismus.

Auf diese Weise konnten Pfropfpolymere mit 3 bis 12 Seitenketten je Rückgrat synthetisiert werden. Die Molmassen der erhaltenen Pfropfprodukte bewegten sich zwischen 5400 und 126000 g/mol. Dabei hatten die Rückgratpolymere Molmassen von 4000 bis 10000 g/mol, die separierten Seitenketten von 2000 bis 8000 g/mol. Der kontrollierte Verlauf der Polymerisation konnte durch Polydispersitäten von 1,5 und durch den linearen Anstieg der Molmassen der Seitenketten nachgewiesen werden. Die Entwicklung von Umsatz und Molmassen entsprach den Erwartungen an eine N-Oxyl kontrollierte Polymerisation.

Um die Synthesemöglichkeiten der Pfropfung auszuschöpfen, wurden weitere Polymere mit EOEA als Comonomer synthetisiert. Dabei wurde ein ausschließlich aus Acrylateinheiten bestehendes Stammpolymer (Poly(EOEA-co-AOTEMPO)) mit Styrol gepfropft. Außerdem wurden Pfropfpolymere mit Blockcopolymerseitenketten hergestellt. Dazu wurden die Seitenketten eines Polystyrolpfropfpolymer in einer Mischung von Styrol und EOEA weiter polymerisiert. Alle erhaltenen Pfropfprodukte zeichnen sich durch sehr geringe Anteile linearer Nebenprodukte und durch die Abwesenheit von Vernetzungen aus.

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Methoden war es möglich, Block-, Stern- und Kammpolymere mit definierten Eigenschaftsprofilen herzustellen. Alle Verfahren zeichneten sich durch ein kontrolliertes Kettenwachstum mit linearem Anstieg der Molmassen aus und führten zu Produkten mit geringen Polydispersitäten.



## 6 Abkürzungen

AES	Arylenethersulfon
AIBN	Azobisisobutyronitril
AMo	N-Acryloylmorpholin
AS	Acrylsäure
ASCl	Acrylsäurechlorid
AscS	Ascorbinsäure
AOTEMPO	4-Acryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-Oxyl
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BE	Barton Ester
BPO	Dibenzoylperoxid
BuA	Butylacrylat
BuMA	Butylmethacrylat
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
$c_p$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$d$	Dichte
DAMA	2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat
DCP	Dicumylperoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
$E_A$	Aktivierungsenergie
EOEA	2-Ethoxyethylacrylat
EPNBr	2-Bromethylpropionat
ETFE	Poly(ethylen- <i>alt</i> -tetrafluorethylen)
$f$	Radikalausbeutefaktor
FEP	Poly(tetrafluorethylen- <i>co</i> -hexafluorpropylen)
FRP	Free Radical Polymerization, radikalische Polymerisation
FSG	Feststoffgehalt
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie
$g_G$	Verzweigungsindex
GPC	Gelpermeationschromatografie
$H$	relative Häufigkeit
$I_2, I^*$	Initiator, Initiatorradikal
iBoA	Isobornylacrylat
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$K$	Gleichgewichtskonstante
KPG	Kerngezogenes Präzisionsglasgerät
M	Monomer; mol/L
$M$	Molmasse
MALDI-ToF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight Mass Spectrometry
MAO-TEMPO	4-Methacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-Oxyl
MEK	Methylethylketon, Butanon
4MeS	4-Methylstyrol
MMA	Methylmethacrylat
MMV	Molmassenverteilung
$M_n, M_w$	zahlenmittlere, gewichtsmittlere Molmasse
MSA	Maleinsäureanhydrid
$N^*$	N-Oxyl, Terminator
$n_{Acr}$	Anzahl Acrylateinheiten
$n_D^{20}$	Brechungsindex für die Na-D-Linie bei 20 °C
$N_{br}$	mittlere Verzweigungszahl je Molekül
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin

NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OH-TEMPO	4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-Oxyl
P, P*	Polymer, Polymerradikal
PCL	Polycaprolacton
$Pd$	Polydispersität ( $Pd = M_w/M_n$ )
PE	Polyethylen
PEO	Polyethylenoxid
Ph(COO-TEMPO) <sub>2</sub>	Terephthalsäure- <i>bis</i> -(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl-4-yl)ester
Ph(COO-TEMPO) <sub>3</sub>	Trimesinsäure- <i>bis</i> -(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl-4-yl)ester
$pK_a$	Säurekonstante
PL	Polylactid
PLP	Puls Laser Polymerization
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PSF-COOH	carboxyliertes Poly(arylenethersulfon)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVC	Polyvinylchlorid
$r$	Copolymerisationsparameter, $r$ -Wert
$R$	Gaskonstante, Reaktionsgeschwindigkeit
$R_G$	Trägheitsradius
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer
S	Styrol
SEC	Size Exclusion Chromatography (GPC)
$Sdp$	Siedepunkt
SFRP	Stable Free Radical Polymerization, N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisation
SG1	N- <i>tert</i> -butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)nitroxid
$Smp$	Schmelzpunkt
T*	Terminatorradikal
$T_g$	Glastemperatur
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-Oxyl
THF	Tetrahydrofuran
TIPNO	2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxid
$U$	Umsatz
VBC	Vinylbenzylchlorid
$v_{br}$	Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit
$w$	Massenbruch
$x$	Molenbruch
$x_{A,P}, x_{A,B}$	Molenbruch des Acrylates im gesamten Polymer/ im Copolymerblock
$X$	Polymerisationsgrad
$[ ]$	Konzentration

## 7 Anhang

Soweit nicht anders vermerkt wurden die Reaktionen in Ampullen durchgeführt.

### 7.1 Versuchsdaten zu Kapitel 4.1

#### 7.1.1 Polymerisationen mit niedermolekularer Initiierung

##### B003-1

250 mL-Reaktor, 200 mL Dioxan, 15,1 mL (1 M) Acrylsäure, 0,984 g (28 mM) AIBN,  
 $T = 70\text{ °C}$ ,  $t = 60\text{ min}$ ,  $U = 82\%$ ,  $T_g = 120\text{ °C}$

##### B082

250 mL-Reaktor, 200 mL Styrol, 1,936 g (40 mM) BPO, 1,789 g (52 mM) OH-TEMPO,  
 $T = 135\text{ °C}$ ,  $t = 180\text{ min}$ ,  $U = 19\%$ ,  $M_n = 3900\text{ g/mol}$ ,  $M_w = 4600\text{ g/mol}$ ,  $Pd = 1,18$

##### B115

15 mL iBoA, 0,037 g (10 mM) BPO,  $t = 30\text{ min}$ ,  $T = 90\text{ °C}$ ,  $U = 77\%$ ,  $T_g = 110\text{ °C}$

##### B116

15 mL AMo, 0,037 g (10 mM) BPO,  $t = 20\text{ min}$ ,  $T = 90\text{ °C}$ ,  $U = 79\%$ ,  $T_g = 159\text{ °C}$

##### B117

15 mL EOEA, 0,037 g (10 mM) BPO,  $t = 30\text{ min}$ ,  $T = 90\text{ °C}$ ,  $U = 59\%$ ,  $T_g = -40\text{ °C}$

#### 7.1.2 Polymerisationen mit Makroinitiatoren

Ansatz	Nr.	Zeit [min]	$U$ [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$	$x_{A,P}$ [%]	$x_{A,B}$ [%]	$w_{Acr}$	$T_g$ [°C]
<b>B075</b> Styrol 130 °C MI: WEBI18 [MI] = 8mM	0	0	0	11500	15400	1,34				
	0,5	30	6	19000	27800	1,46				
	1	60	16	29400	41600	1,41				
	2	120	32	43500	63500	1,46				
	3	180	45	51700	78900	1,53				
	4	240	56	60700	90600	1,49				
<b>B089</b> Styrol 125 °C MI: B082 [MI] = 8mM	0	0	0	4100	4800	1,17				
	0,5	30	3	8000	11900	1,49				
	1	60	8	13900	21600	1,55				
	2	120	20	26900	38600	1,43				
	3	180	30	39200	53100	1,35				
	4	240	41	49900	63200	1,27				
<b>B090</b> S:iBoA=90:10 125 °C MI: B082 [MI] = 8mM	0,5	30	2	7000	9900	1,41	7	16	0,047	97
	1	60	5	11000	15300	1,39	8	13	0,055	101
	2	120	15	20200	30400	1,50	9	12	0,065	105
	3	180	26	29200	43500	1,49	10	12		
	4	240	35	43700	55800	1,28	10	11	0,072	106

Ansatz	Nr.	Zeit [min]	$U$ [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$	$x_{A,P}$ [%]	$x_{A,B}$ [%]	$w_{Acr}$	$T_g$ [°C]
<b>B091</b>	0,5	30	2	5900	7800	1,32	11	41	0,078	94
S:iBoA=70:30	1	60	3	6900	9000	1,30	14	38	0,098	100
125 °C	2	120	9	13400	19900	1,49	20	31		
MI: B082	3	180	14	17900	26700	1,49	23	31	0,170	105
$[MI] = 8\text{mM}$	4	240	21	24600	36600	1,49	24	30		
<b>B092</b>	0,5	30	1	5200	6300	1,21	11	63		
S:iBoA=50:50	1	60	2	6400	8100	1,27	15	52	0,112	99
125 °C	2	120	5	8100	10600	1,31	21	51		
MI: B082	3	180	9	10500	15400	1,47	27	51	0,203	101
$[MI] = 8\text{mM}$	4	240	13	17800	28400	1,60	32	44		
<b>B093</b>	0,5	30	1	5300	6500	1,23	14	83		
S:iBoA=30:70	1	60	1	5800	7100	1,22	16	72	0,117	98
125 °C	2	120	2	6500	8100	1,25	20	73		
MI: B082	3	180	3	7300	9200	1,26	23	69	0,175	100
$[MI] = 8\text{mM}$	4	240	4	8200	10500	1,28	27	68		
<b>B094</b>	0,5	30	1	5200	6600	1,27	16			
S:iBoA=10:90	1	60	1	5600	6900	1,23	19		0,137	95
125 °C	2	120	2	5600	6900	1,23	21			
MI: B082	3	180	2	6200	8100	1,31	24		0,180	98
$[MI] = 8\text{mM}$	4	240	2	6200	8000	1,29	26			
<b>B095</b>	0,5	30	3	8200	12600	1,54	7	13	0,046	106
S:AMo=90:10	1	60	9	15600	22300	1,43	8	10	0,054	112
125 °C	2	120	21	28000	38700	1,38	8	10	0,058	114
MI: B082	3	180	30	37700	51500	1,37	9	9	0,060	115
$[MI] = 8\text{mM}$	4	240	39	45600	61400	1,35	8	9	0,060	116
<b>B096</b>	0,5	30	3	8300	12700	1,53	15	30	0,112	111
S:AMo=70:30	1	60	11	17400	22900	1,32	29	39		
125 °C	2	120	20	26500	36400	1,37	26	31	0,196	120
MI: B082	3	180	28	34200	46800	1,37	26	29	0,192	127
$[MI] = 8\text{mM}$	4	240	36	41300	58800	1,42	26	29	0,196	129
<b>B097</b>	0,5	30	3	8700	13600	1,56	26	52		
S:AMo=50:50	1	60	9	15500	21100	1,36	37	51	0,287	121
125 °C	2	120	21	26500	35500	1,34	42	51	0,335	129
MI: B082	3	180	33	38600	51200	1,33	45	51	0,360	133
$[MI] = 8\text{mM}$	4	240	40	43100	59600	1,38	46	51	0,368	136
<b>B098</b>	0,5	30	4	8900	14000	1,57	7	12	0,047	84
S:EOEA=90:10	1	60	9	16900	25300	1,50	8	11		
125 °C	2	120	21	30300	41800	1,38	10	11	0,068	80
MI: B082	3	180	30	45600	56200	1,23	9	10		
$[MI] = 8\text{mM}$	4	240	37	49500	64800	1,31	9	10	0,064	80

Ansatz	Nr.	Zeit [min]	$U$ [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$	$x_{A,P}$ [%]	$x_{A,B}$ [%]	$w_{Acr}$	$T_g$ [°C]
<b>B099</b>	1	60	9	12600	19800	1,57	21	32	0,159	42
S:EOEA=70:30	2	120	20	25100	37300	1,49	26	31	0,192	41
125 °C	3	180	30	39600	50800	1,28	27	30	0,201	38
MI: B082	4	240	36	35000	59400	1,70	26	30		
$[MI] = 8\text{mM}$										
<b>B100</b>	0,5	30	5	8400	15200	1,81	24	48	0,177	40
S:EOEA=50:50	1	60	9	13900	21500	1,55	30	43	0,225	30
125 °C	2	120	19	20400	36100	1,77	34	43		
MI: B082	3	180	28	38900	51500	1,32	36	40		
$[MI] = 8\text{mM}$	4	240	35	50600	64000	1,26	36	40		
<b>B107</b>	0,5	30	4	8700	15600	1,79	26	60	0,195	99
S:iBoA=30:70	1	60	12	16700	31000	1,86	34	49	0,262	103
125 °C	2	120	28	27700	50800	1,83	39	49	0,310	107
MI: B082	3	180	43	44900	69100	1,54	41	47	0,328	108
$[MI] = 8\text{mM}$	4	240	56	44000	78900	1,79	44	50		
<b>B108</b>	0,5	30	5	8600	17000	1,98	32	80	0,246	97
S:iBoA=30:70	1	60	11	13200	29600	2,24	42	72	0,330	101
125 °C	2	120	24	26200	54200	2,07	51	66	0,420	106
MI: B082	3	180	40	32900	68600	2,09	56	69	0,468	109
$[MI] = 8\text{mM}$	4	240	54	31300	79500	2,54	60	74	0,505	111
<b>B109</b>	0,5	30	6	10800	16800	1,56	58		0,489	129
S:AMo=30:70	1	60	13	16300	24500	1,50	62	87	0,525	133
125 °C	2	120	21	19500	30700	1,57	65	86	0,563	137
MI: B082	3	180	32	26700	42500	1,59	69	85	0,611	136
$[MI] = 8\text{mM}$	4	240	40	34600	53100	1,53	74	86	0,658	135
<b>B110</b>	0,5	30	11	13800	22100	1,60	82		0,757	147
S:AMo=10:90	1	60	29	22200	34800	1,57	88		0,838	146
125 °C	2	120	49	28900	52700	1,82	91			
MI: B082										
$[MI] = 8\text{mM}$										
<b>B113</b>	0,5	30	14	15400	32600	2,12	61	88		
S:EOEA=10:90	1	60	37	42900	66300	1,55	74	83		
125 °C	2	120	82	76500	220000	2,88	88	94		
MI: B082										
$[MI] = 8\text{mM}$										
<b>B118</b>	0,5	30	5				16	36	0,120	96
S:AMo=10:90	1	60	13				21	29	0,156	105
125 °C	2	120	32				24	29	0,180	106
MI: B082	3	180	45				25	29	0,191	108
$[MI] = 8\text{mM}$	4	240	54				27	30	0,200	109
1mM DCP										

Ansatz	Nr.	Zeit [min]	$U$ [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$	$x_{A,P}$ [%]	$x_{A,B}$ [%]	$w_{Acr}$	$T_g$ [°C]
<b>B122</b>	0,5	30	8	9300	21600	2,32				
S:EOEA=30:70	1	60	16	15300	32600	2,13	45	64	0,362	9
125 °C	2	120	31	23300	51200	2,20	48	59	0,386	3
MI: B082	3	180	42	34000	67700	1,99	53	61	0,436	1
$[MI]$ =8mM	4	240	48	55600	83500	1,50	54	59	0,449	-1
<b>B123</b>	0,5	30	3	11700	16400	1,40	11	47	0,082	64
S:EOEA=60:40	1	60	9	16100	24400	1,52	19	43	0,136	47
125 °C	2	120	19	25800	38200	1,48				
MI: B082	3	180	29	31300	49400	1,58				
$[MI]$ =8mM	4	240	36	44000	62400	1,42				
<b>B124</b>	0,5	30	3	10200	14900	1,46	12	98		
S:EOEA=40:60	1	60	10	18500	25900	1,40	24	48		
125 °C	2	120	22	21200	39700	1,87				
MI: B082	3	180	31	36100	55500	1,54	37	51		
$[MI]$ =8mM	4	240	36	28100	56800	2,02	39	60		
<b>B125</b>	0,5	30	3	11800	15900	1,35	9	34		
S:EOEA=80:20	1	60	9	15200	22600	1,49	13	32	0,095	57
125 °C	2	120	21	24500	36500	1,49				
MI: B082	3	180	31	34400	49300	1,43				
$[MI]$ =8mM	4	240	41	39800	58300	1,46	19	24	0,136	46
<b>B132</b>	4	240	38	41300	55500	1,34				
S:AMo=50:50										
125 °C										
MI: B082										
$[MI]$ =8mM										
<b>B134</b>	4	240	31	39400	52500	1,33				
S:EOEA=90:10										
125 °C										
MI: B082										
$[MI]$ =8mM										
<b>B163</b>	2	120	19	61400	88300	1,44				
Styrol	3	180	27	64400	95000	1,48				
125 °C	4	240	34	69200	104000	1,50				
MI: B132-4										
$[MI]$ =8mM										
<b>B172</b>	4	240	23	24600	36700	1,49				
S:iBoA=70:30										
125 °C										
MI: B082										
$[MI]$ =8mM										

Ansatz	Nr.	Zeit [min]	$U$ [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$	$x_{A,P}$ [%]	$x_{A,B}$ [%]	$w_{Acr}$	$T_g$ [°C]
<b>B173</b> Styrol 125 °C MI: B172 [MI] =8mM	2	120	24	46200	69100	1,50				
	3	180	34	51900	80400	1,55				
	4	240	39	54700	90000	1,65				
<b>B223</b> S:AS=97:3 125 °C MI: B082 [MI] =8mM	0,5	30	0,2	4600	6000	1,30	5			
	1	60	10	12000	23100	1,93	5	8		
	2	120	26	22200	42800	1,93	5	6	0,034	110
	3	180	40	35500	58200	1,64	4	5		
<b>B224</b> S:AS=95:5 125 °C MI: B082 [MI] =8mM	0,5	30	4	8000	13600	1,70	7	14		
	1	60	15	17900	30200	1,69	8	10		
	2	120	30	31600	48700	1,54	9	10	0,062	108
	3	180	46	41500	64100	1,54	10	11		
<b>B225</b> S:AS=90:10 125 °C MI: B082 [MI] =8mM	0,5	30	7	8000	14100	1,76	17	31		
	1	60	24	20300	36700	1,81	24	29		
	2	120	48	42100	67200	1,60	23	25		
	3	180	61	42500	81800	1,92	14	15	0,098	123
<b>B226</b> S:AS=85:15 125 °C MI: B082 [MI] =8mM	0,5	30	7	8300	15000	1,81	21	37		
	1	60	25	22200	37400	1,68	21	26		
	2	120	55	45500	69200	1,52	24	26	0,177	114
	3	180	70	52800	85500	1,62	22	23		
<b>B227</b> S:AS=80:20 125 °C MI: B082 [MI] =8mM	0,5	30	12	8600	15700	1,83	29	49		
	1	60	28	14600	31800	2,18	26	34		
	2	120	65	37300	68100	1,83	29	32	0,216	123
	3	180	84	53400	91900	1,72	26	28		
<b>B232</b> Styrol 125 °C MI: B134-4 [MI] =8mM	1	60	8	52900	69500	1,31				
	2	120	18	61100	81700	1,34				
	4	240	40	71700	102000	1,42				
<b>B268</b> S:AMo=90:10 125 °C MI: WEBI18 [MI] =8mM	0	0	0	9500	12500	1,32				
	1	30	2	11600	15300	1,32	3	16		
	2	60	8	15900	23400	1,47	4	11		

Ansatz	Nr.	Zeit [min]	$U$ [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$	$x_{A,P}$ [%]	$x_{A,B}$ [%]	$w_{Acr}$	$T_g$ [°C]
<b>B269</b>	0	0	0	9500	12500	1,32				
S:AMo=80:20	1	30	2	11700	16000	1,37	9	58		
125 °C	2	60	7	17100	23800	1,39	12	28		
MI: WEBI18 [MI] =8mM										
<b>B270</b>	0	0	0	9500	12500	1,32				
S:AMo=70:30	2	60	8	16700	24200	1,45	13	31		
125 °C										
MI: WEBI18 [MI] =8mM										
<b>B271</b>	0	0	0	9500	12500	1,32				
S:AMo=60:40	1	30	1	11600	14600	1,26	6	35		
125 °C	2	60	5	16100	21300	1,32	14	37		
MI: WEBI18 [MI] =8mM										
<b>B272</b>	0	0	0	9500	12500	1,32				
S:AMo=50:50	1	30	1	11400	14400	1,26	7	46		
125 °C	2	60	3	12600	14200	1,13	13	60		
MI: WEBI18 [MI] =8mM										
<b>B273</b>	0	0	0	9500	12500	1,32				
S:AMo=40:60	1	30	1	12300	15500	1,26	12	60		
125 °C	2	60	1	12900	16300	1,26	12	50		
MI: WEBI18 [MI] =8mM										
<b>B274</b>	0	0	0	9500	12500	1,32				
S:AMo=30:70	2	30	2	12800	15900	1,24	19	89		
125 °C										
MI: WEBI18 [MI] =8mM										
<b>B308</b>	0	0	0	9500	12500	1,32				
S:AMo=60:40	2	60	2	12400	16200	1,31	10	48		
125 °C	3	90	8	17600	24800	1,41	17	39		
MI: WEBI18	4	120	16	26800	36700	1,37	22	36		
[MI] =8mM										
<b>B338</b>	2	120	21	21600	34300	1,59				
Styrol	3	180	32	32600	48600	1,49				
125 °C	4	240	41	40900	56400	1,38				
MI: B225-0,5 [MI] =8mM										



## 7.1.3 Weitere Daten

**Feststoffgehalte**

Die Tabellen enthalten die Feststoffgehalte in Massenprozent, die für die Skalierung der Molmassenverteilungen verwendet wurden.

Proben- nummer	<i>FSG</i> [%]	Proben- nummer	<i>FSG</i> [%]	Proben- nummer	<i>FSG</i> [%]	Proben- nummer	<i>FSG</i> [%]
<b>B075 0</b>	9	<b>B089 4</b>	43	<b>B175 2</b>	23	<b>B232 0</b>	26
<b>B075 0,5</b>	15	<b>B163 0</b>	27	<b>B175 3</b>	33	<b>B232 1</b>	32
<b>B075 1</b>	23	<b>B163 2</b>	41	<b>B175 4</b>	41	<b>B232 2</b>	39
<b>B075 2</b>	38	<b>B163 3</b>	47	<b>B187 7</b>	33	<b>B232 3</b>	46
<b>B075 3</b>	50	<b>B163 4</b>	52	<b>B214 0</b>	6	<b>B232 4</b>	56
<b>B075 4</b>	60	<b>B173 0</b>	18	<b>B214 1</b>	17	<b>B235 3</b>	32
<b>B089 0</b>	3	<b>B173 2</b>	38	<b>B214 2</b>	28	<b>B236 4</b>	34
<b>B089 0,5</b>	6	<b>B173 3</b>	46	<b>B214 3</b>	38	<b>B297 5</b>	30
<b>B089 1</b>	11	<b>B173 4</b>	50	<b>B214 4</b>	44	<b>B338 0</b>	7
<b>B089 2</b>	23	<b>B175 0</b>	1	<b>B218 4</b>	34	<b>B338 2</b>	26
<b>B089 3</b>	32	<b>B175 1</b>	11	<b>B219 4</b>	26	<b>B338 3</b>	37
						<b>B338 4</b>	45

**Abbruchversuche**

$n_{Acr}$  Anzahl eingebauter Acrylateinheiten pro Kette, # kein Abbruch vor 100 % Umsatz

Ansatz	Monomer	MI	$[MI]$ [mM]	$[OHTEMPO]$ [mM]	$T$ [°C]	Zeit [h]	$n_{Acr}$
<b>B138</b>	iBoA	B082	5	5	125	24	1,5
<b>B139</b>	AMo	B082	5	5	125	24	3,5
<b>B140</b>	EOEA	B082	5	5	125	24	2,5
<b>B141</b>	iBoA	B082	5	2,5	125	24	1,5
<b>B142</b>	AMo	B082	5	2,5	125	24	10
<b>B143</b>	EOEA	B082	5	2,5	125	24	5
<b>B150</b>	iBoA	B082	5	0	125	24	12
<b>B151</b>	AMo	B082	5	0	125	24	#
<b>B152</b>	EOEA	B082	5	0	125	24	#

### Copolymerisationsdiagramme

Die Tabellen enthalten die Daten, aus denen die Copolymerisationsdiagramme erstellt wurden. Die zugehörigen Ansatzdaten finden sich an entsprechender Stelle in Kapitel 7.1.2. Es sind  $x_{A,M}$  der Molenbruch des jeweiligen Acrylates im Monomergemisch in Prozent und  $x_{A,B}$  der Molenbruch des Acrylates im Copolymerblock in Prozent.

AMo				EOEA				AS			
Proben- nummer		$x_{A,M}$ [%]	$x_{A,B}$ [%]	Proben- nummer		$x_{A,M}$ [%]	$x_{A,B}$ [%]	Proben- nummer		$x_{A,M}$ [%]	$x_{A,B}$ [%]
<b>B268</b>	<b>1</b>	10	16	<b>B098</b>	<b>0,5</b>	10	12	<b>B223</b>	<b>1</b>	3	8
<b>B268</b>	<b>2</b>	10	11	<b>B125</b>	<b>0,5</b>	20	34	<b>B224</b>	<b>0,5</b>	5	14
<b>B269</b>	<b>1</b>	20	58	<b>B099</b>	<b>1</b>	30	32	<b>B225</b>	<b>0,5</b>	10	31
<b>B269</b>	<b>2</b>	20	28	<b>B123</b>	<b>0,5</b>	40	47	<b>B226</b>	<b>0,5</b>	15	37
<b>B270</b>	<b>2</b>	30	31	<b>B100</b>	<b>0,5</b>	50	48	<b>B227</b>	<b>0,5</b>	20	49
<b>B271</b>	<b>1</b>	40	35	<b>B124</b>	<b>1</b>	60	48				
<b>B271</b>	<b>2</b>	40	37	<b>B122</b>	<b>1</b>	70	64				
<b>B308</b>	<b>2</b>	40	48	<b>B113</b>	<b>0,5</b>	90	88				
<b>B272</b>	<b>1</b>	50	46								
<b>B272</b>	<b>2</b>	50	60								
<b>B273</b>	<b>1</b>	60	60								
<b>B273</b>	<b>2</b>	60	50								
<b>B274</b>	<b>2</b>	70	89								

iBoA									
FRP ( $[BPO] = 3 \text{ mM}$ , $T = 80 \text{ °C}$ )						SFRP			
Proben- nummer	$t$ [min]	$U$ [%]	$x_{A,M}$ [%]	$x_{A,B}$ [%]		Proben- nummer	$x_{A,M}$ [%]	$x_{A,B}$ [%]	
<b>B206</b>	<b>2</b>	120	15	10	15	<b>B090</b>	<b>1</b>	10	13
<b>B207</b>	<b>1</b>	60	10	30	36	<b>B091</b>	<b>1</b>	30	38
<b>B208</b>	<b>1</b>	60	10	50	44	<b>B092</b>	<b>2</b>	50	51
<b>B209</b>	<b>1</b>	60	11	70	63	<b>B093</b>	<b>4</b>	70	68
<b>B210</b>	<b>1</b>	60	21	90	79				

## 7.2 Versuchsdaten zu Kapitel 4.2

### C55b: Synthese des Binitroxides $\text{Ph}(\text{COO-TEMPO})_2$

100 mL-Reaktor

Zu einer Lösung von 5,16 g (0,03 mol) OH-TEMPO und 5,0 mL (0,036 mol) Triethylamin in 50 mL Toluol wurde eine Lösung aus 3,654 g (0,018 mol) Terephthalsäuredichlorid und 50 mL Toluol getropft. Es wurde 2 h bei Raumtemperatur, 2 h bei 70 °C und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Säurechlorid wurde mit 3 Tropfen Wasser hydrolysiert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand säulenchromatografisch mit Petrolether : Ethylacetat = 5 : 1 gereinigt. Es wurden orange Kristalle in einer Ausbeute von 11 % erhalten.

Elementaranalyse (erwartet / erhalten, [ma%]):

C 65,8 / 65,6; H 8,0 / 7,4; N 5,9 / 5,6; O 20,3 / 20,95

FTIR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: kein OH, 2971, 2938 C-H, 1717 C=O (+Aromat), 1504, 1462 Aromat, 1313 – 1121 C-O, 731 Aromat

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Pentafluorphenylhydrazin, [ppm]): 8,13 + 8,07 (d, 4H, Aromat); 3,71 (s, 2 *tert* H, TEMPO) 1,0 – 2,2 (m, 32H, TEMPO)

### C57: Synthese des Trinitroxides $\text{Ph}(\text{COO-TEMPO})_3$

Es kam die gleiche Vorschrift wie bei C55b zum Einsatz. An Stelle von Terephthalsäuredichlorid wurden 2,64 g (0,01 mol) Trimesinsäurechlorid eingesetzt.

Ausbeute: 22 %, orange Kristalle

Elementaranalyse (erwartet / erhalten, [ma%]):

C 64,3 / 64,0; H 8,04 / 7,7; N 6,25 / 6,08; O 21,4 / 21,6

FTIR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: kein OH, 2977, 2941 C-H, 1722 C=O (+Aromat), 1464 Aromat, 1234 – 1104 C-O, 735 Aromat

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Pentafluorphenylhydrazin, [ppm]): 8,79 (s, 3H, Aromat); 3,71 (s, 3 *tert* H, TEMPO) 1,0-2,2 (m, 48H, TEMPO)

### Durchführung der Abbauprobversuche

10 mg Ascorbinsäure und 100 mg des abzubauenen Polymers wurden in einer Ampulle eingewogen und in 5 mL Dioxan gelöst. Die Ampulle wurde fest verschlossen und im Heizblock auf 125 °C aufgeheizt. Nach 24 h wurde die Reaktion abgebrochen, die Lösung eingedampft und der Rückstand bei 50 °C getrocknet.

**Polymerisationen mit mehrfach funktionalisierten Terminatoren**

Ansatz	Nr.	Zeit [min]	<i>U</i> [%]	<i>FSG</i> [%]	vor dem Abbau			nach dem Abbau		
					<i>M<sub>n</sub></i> [g/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> [g/mol]	<i>Pd</i>	<i>M<sub>n</sub></i> [g/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> [g/mol]	<i>Pd</i>
<b>B313</b>	1	60	2	2	4700	5800	1,23			
Styrol	2	120	15	15	13700	18400	1,34			
125 °C	3	180	27	27	23600	30200	1,28			
10mM BPO	4	240	38	37	31900	40300	1,26			
13mM OHTEMPO	5	300	46	46	39500	48800	1,24			
<b>B320</b>	1	60	14		44400	70000	1,58	25000	42400	1,70
Styrol	2	120	28		73200	107000	1,46	38700	61400	1,59
125 °C	3	180	38		88200	132000	1,50	48600	72700	1,50
5mM BPO	4	240	49		99100	155000	1,56	62500	88900	1,42
2,5mM C57	5	300	55		111000	168000	1,51	69600	96600	1,39
Abbau: <b>B323</b>	6	360	63		118000	181000	1,53	76200	104000	1,36
<b>B321</b>	2	120	12	12						
Styrol, 125 °C	3	180	22	21	36600	53500	1,46	19500	27800	1,43
10mM BPO	4	240	33	33	54400	76100	1,40	28200	38400	1,36
5mM C57	5	300	42	42	63100	89400	1,42	35100	46200	1,32
Abbau: <b>B324</b>	6	360	46	46	67000	95600	1,43	38200	50000	1,31
<b>B322</b>	2	120	1		3500	4300	1,23			
Styrol, 125 °C	3	180	14		18900	27500	1,46	10600	14300	1,35
15mM BPO	4	240	22		27200	39400	1,45	15200	20200	1,33
7,5mM C57	5	300	34		39100	56200	1,44	21300	28000	1,31
Abbau: <b>B325</b>	6	360	43		47000	67600	1,44	26300	33700	1,28
<b>B351</b>	1	60	11		22800	37500	1,64	16800	28300	1,68
Styrol	2	120	28		42900	66000	1,54	28300	45800	1,62
125 °C	3	180	40		57200	86800	1,52	43000	62000	1,44
7mM BPO	4	240	51		66300	100000	1,51	50100	72100	1,44
6mM C55b	5	300	59		71600	111000	1,55	58600	81200	1,39
Abbau: <b>B356</b>	6	360	66		77100	118000	1,53	61700	86600	1,40
<b>B352</b>	1	60	9	8	13500	20100	1,49	8800	13500	1,53
Styrol	2	120	22	22	28700	42400	1,48	18200	27500	1,51
125 °C	3	180	37	37	44400	63800	1,44	28700	41000	1,43
10mM BPO	4	240	44	44	50000	71400	1,43	33200	45700	1,38
8,5mM C55b	5	300	55	55	58300	84200	1,44	40700	55000	1,35
Abbau: <b>B357</b>	6	360	61	61	63500	91000	1,43	46000	60300	1,31
<b>B353</b>	1	60	18		19800	28600	1,44	12600	18000	1,43
Styrol	2	120	30		30800	43300	1,41	19300	26600	1,38
125 °C	3	180	41		39400	55500	1,41	26100	34700	1,33
13mM BPO	4	240	50		47100	65800	1,40	31300	41300	1,32
11mM C55b	5	300	59		53400	74500	1,40	36800	47400	1,29
Abbau: <b>B358</b>	6	360	64		58700	80200	1,37	40000	51500	1,29

### 7.3 Versuchsdaten zu Kapitel 4.3

#### C51: Synthese von 4-Acryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl (AO-TEMPO)

250 mL-Reaktor

Zu einer Lösung von 15 g (0,087 mol) OH-TEMPO und 14,6 mL (0,105 mol) Triethylamin in 200 mL Toluol wurde eine Lösung aus 8,4 mL (0,105 mol) Acryloylchlorid und 30 mL Toluol getropft. Es wurde 2 h bei Raumtemperatur, 2 h bei 70 °C und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Es wurden orangefarbene Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 93 °C in einer Ausbeute von 82 % erhalten.

Elementaranalyse (erwartet / erhalten, [ma%]):

C 63,7 / 63,6; H 8,8 / 8,7; N 6,2 / 6,0; O 21,2 / 21,1

FTIR [cm<sup>-1</sup>]: 1720 C=O, 1636 C=C, ~1200 C-O, 990 RHC=CH<sub>2</sub> oop

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, Pentafluorphenylhydrazin, [ppm]): 6,4 + 6,1 + 5,8 (d + dd + d, 3H, C=C); 1,0 – 2,0 (m, 17H, TEMPO)

#### Synthesen der Rückgratpolymere

Ansatz	Nr.	Zeit [min]	U [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	Pd	X <sub>A,P</sub> [%]	N <sub>br</sub>
<b>B171</b> S:C51=90:10 80 °C, 1M AIBN	1	120	28	4600	8000	1,74	14	4,9
<b>B182</b> S:C51=90:10 80 °C, 1M AIBN	1	240	33	4300	8000	1,86	8	2,9
<b>B201</b> S:C51=90:10 70 °C, 1M AIBN	1	540	36	4600	8900	1,93	14	4,9
<b>B202</b> S:C51=90:10 70 °C, 1,1M AIBN	1	420	30	3900	7200	1,85	14	4,2
<b>B213</b> S:C51=90:10 70 °C, 1M AIBN	1	540	16	2100	3100	1,45	15	2,4
	2	570	30	3100	5500	1,80	13	3,2
	3	600	36	4200	8900	2,13	14	4,4
	4	630	55	5000	17200	3,41	14	5,2
<b>B211</b> EOEA:C51=90:10 70 °C, 1M AIBN	1	540	68	6100	27200	4,50	13	4,7
<b>B212</b> S:C51=80:20 70 °C, 2,5M AIBN	1	420	38	4900	8800	1,79	17	6,1

<b>B217</b> Dioxan, 1M Styrol S:C51=50:50 70 °C, 1,1M AIBN	1	960	7	7000	10600	1,52	44	16
<b>B237</b> Dioxan, 1M Styrol S:C51=50:50 70 °C, 1,6M AIBN	1	960	38	5400	8500	1,57	39	12
<b>B281</b> S:C51=90:10 70 °C, 1,2M AIBN	1	380	23	6000	10100	1,68	13	6,0
	2	395	32	6900	14000	2,03	13	6,9
	3	410	43	9900	22400	2,26	12	9,1
	4	425	52	12900	42300	3,28	11	12

### Insertionspfropfungen

Ansatz	Nr.	Zeit [min]	U [%]	FSG [%]	vor dem Abbau			nach dem Abbau		
					$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$Pd$
<b>B089</b>	0	0	0	3	4100	4800	1,17			
Styrol	0,5	30	3	6	8000	11900	1,49			
125 °C	1	60	8	11	13900	21600	1,55			
MI: B082	2	120	20	23	26900	38600	1,43			
[MI] = 8mM	3	180	30	32	39200	53100	1,35			
	4	240	41	43	49900	63200	1,27			
<b>B175</b>	1	60	10	11	40200	131000	3,26	15300	27800	1,82
Styrol	2	120	23	23	78100	214000	2,74	31200	46600	1,49
125 °C	3	180	33	33	88500	240000	2,71	38700	59100	1,53
MI: B171-1	4	240	40	41	95400	257000	2,69	49100	71700	1,46
[MI] = 1,6 mM										
Abbau: <b>B303</b>										
<b>B187</b>	1	15	0,1	1	5400	9700	1,81			
Styrol	2	30	2	3	16100	41500	2,58			
125 °C	3	45	5	6	31200	94600	3,03	10200	20100	1,97
MI: B182	4	60	9	9	45100	132000	2,93	13000	25100	1,93
[MI] = 1,65 mM	5	90	16	16	61600	177000	2,87	21800	35900	1,65
Abbau: <b>B304</b>	6	120	22	22	77600	209000	2,69	29600	44800	1,51
	7	180	33	33	86600	228000	2,63	39600	57700	1,46
	8	240	42	43	109000	257000	2,36	49300	69300	1,41

Ansatz	vor dem Abbau							nach dem Abbau		
	Nr.	Zeit [min]	U [%]	FSG [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	Pd	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	Pd
<b>B193</b>	3	15	0,1	4	7700	15300	1,99			
Styrol	4	30	2	5	9500	19700	2,07	2100	3100	1,46
125 °C	5	60	8	11	12700	34200	2,69	3300	5300	1,6
MI: B182	6	90	14	17	17500	50100	2,86	4100	6500	1,56
[MI]=8mM	7	150	26	29	32100	83200	2,59	6800	10300	1,51
Abbau: <b>B194</b>	8	210	36	39	45900	111000	2,42	8600	12900	1,49
<b>B214</b>	1	60	12	17	41500	137000	3,31	24300	39500	1,62
S:EOEA=80:20	2	120	23	28						
125 °C	3	180	34	38	105000	242000	2,29	50100	77400	1,55
MI: B193-7	4	240	40	44	126000	263000	2,09	52100	88000	1,69
[MI]=2mM										
Abbau: <b>B216</b>										
<b>B218</b>	2	120	8	8	48100	96300	2,00	13800	28000	2,03
Styrol, 125 °C	3	180	19	20	68800	137000	1,99	30500	46100	1,51
MI: B212	4	240	34	34	88800	200000	2,25	36100	57700	1,60
[MI]=1,3mM										
Abbau: <b>B228</b>										
<b>B219</b>	2	120	4	5	33800	77700	2,30			
Styrol, 125 °C	3	180	12	13	77900	175000	2,25	33200	56100	1,69
MI: B211	4	240	25	26	92600	216000	2,33	38000	67600	1,78
[MI]=1,7mM										
Abbau: <b>B229</b>										
<b>B235</b>	1	60	5	6	31000	83500	2,69			
Styrol, 125 °C	2	120	18	19	97500	204000	2,09	62100	99100	1,60
MI: B211	3	180	32	32	122000	233000	1,91	75000	122000	1,63
[MI]=1mM	4	240	43	43	126000	238000	1,89	88100	135000	1,53
Abbau: <b>B306</b>										
<b>B236</b>	1	30	0,4	2	9600	27800	2,90			
Styrol, 125 °C	2	60	5	7	20300	65300	3,22	9000	24500	2,72
MI: B211	3	120	18	19	31200	116000	3,72	20800	42000	2,02
[MI]=2,5mM	4	180	33	34	54400	182000	3,35	29100	54600	1,88
Abbau: <b>B307</b>										
<b>B297</b>	3	180	15	15	50000	98900	1,98	33200	53000	1,60
Styrol, 125 °C	4	240	22	22	44400	121000	2,73	29500	62200	2,11
MI: B237	5	300	29	30	76500	151000	1,97	57600	81500	1,41
[MI]=0,67mM	6	365	42	42	104000	197000	1,89	53700	93900	1,75
Abbau: <b>B311</b>										
<b>B301</b>	1	30	0,4	2	10700	18800	1,76			
Styrol	2	60	5	6	27500	62400	2,27	6500	12000	1,85
125 °C	3	90	12	13	48000	125000	2,60	12400	20700	1,67
MI: B182	4	120	18	19	52700	158000	3,00	18400	27400	1,49
[MI]=2,7 mM	5	180	30	31	61800	194000	3,14	28200	38900	1,38
Abbau: <b>B327</b>	6	240	40	41	95300	228000	2,39	37100	48400	1,30





## 8 Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> K. A. Davis, K. Matyjaszewski, *Advances in Polym. Sci.*, 159, **2002**
- <sup>2</sup> H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Bd. 1, 5. Aufl., Hüthig & Wepf Verlag, **1990**
- <sup>3</sup> J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 28, **1995**, 7572
- <sup>4</sup> K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.*, 101, 12, **2001**, 2921
- <sup>5</sup> T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, WO9801478, **1998**
- <sup>6</sup> J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, 31, **1998**, 5559
- <sup>7</sup> G. Moad, J. Chiefari, Y. K. Chong, J. Krstina, R. T. A. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polym. Int.*, 49, **2000**, 993
- <sup>8</sup> D. H. Solomon, E. Rizzardo, EP135280, **1985**
- <sup>9</sup> C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* 101, 12, **2001**, 3661
- <sup>10</sup> T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno, *Macromol. Rapid Commun.*, 21, **2000**, 151
- <sup>11</sup> D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J. P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, **2000**, 5929
- <sup>12</sup> G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3<sup>rd</sup> Edn., Wiley, **1991**
- <sup>13</sup> J.-M. Catala, F. Bubel, S. O. Hammouch, *Macromolecules*, 28, **1995**, 8441
- <sup>14</sup> G. Moad, E. Rizzardo, D.H. Solomon, *Tetrahedron Lett.*, 22, **1981**, 1165
- <sup>15</sup> E. G. Rozantsev, V. Sholle, *Synthesis*, **1971**, 401
- <sup>16</sup> V. Malatesta, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, **1973**, 6404
- <sup>17</sup> E. Vesterinen, H. Tenhu, A. Dobrodumov, *Polymer*, 35, 22, **1994**, 4852
- <sup>18</sup> W. C. Buzanowski, J. D. Graham, D. B. Priddy, E. Shero, *Polymer*, 33, 14, **1992**, 3055
- <sup>19</sup> A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules*, 32, **1999**, 618
- <sup>20</sup> C. Burguiere, M.-A. Dourges, B. Charleux, J.-P. Vairon, *Macromolecules*, 32, **1999**, 3883
- <sup>21</sup> A. A. Gridnev, *Macromolecules*, 30, **1997**, 7651
- <sup>22</sup> S. Butz, *Dissertation*, TU Clausthal, **1999**
- <sup>23</sup> A. v. Herk, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C37, 4, **1997**, 640
- <sup>24</sup> T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Miyamoto, S. Kobatake, B. Yamada, *Macromolecules*, 29, **1996**, 6393
- <sup>25</sup> C. J. Hawker, G. G. Barclay, J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, **1996**, 11467
- <sup>26</sup> W. Huang, R. Chiarelli, B. Charleux, A. Rassat, J.-P. Vairon, *Macromolecules*, 35, **2002**, 2305

- 
- <sup>27</sup> F. J. Hua, B. Liu, C. P. Hu, Y. L. Yang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **40**, **2002**, 1876
- <sup>28</sup> H. A. J. Battaerd, G. W. Tregear, *Graft Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., **1967**
- <sup>29</sup> *Römpp Chemie Lexikon*, CD Version 1.0, Thieme Verlag, **1995**
- <sup>30</sup> D. W. Jenkins, S. M. Hudson, *Chem. Rev.*, **101**, **2001**, 3245
- <sup>31</sup> P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, **1937**, 241
- <sup>32</sup> Y. Miwa, K. Yamamoto, M. Sakaguchi, S. Shimada, *Macromolecules*, **34**, **2001**, 2089
- <sup>33</sup> W. Hahn, H. Lechtenböhmer, *Makromol. Chem.*, **16**, **1955**, 50
- <sup>34</sup> W. Becker, M. Bothe, G. Schmidt-Naake, *Angew. Makromol. Chem.*, **273**, **1999**, 57
- <sup>35</sup> K. Yamada, M. Miyazaki, K. Ohno, T. Fukuda, M. Minoda, *Macromolecules*, **32**, **1999**, 290
- <sup>36</sup> C. J. Hawker, D. Mecerreyes, E. Elce, J. Dao, J. L. Hedrick, I. Barakat, P. Dubois, R. Jerome, I. Volksen, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, **1997**, 155
- <sup>37</sup> D. Brück, *Analyse von MMA-CR-Pfropfcopolymeren*, Bayer AG, Abt. KA-F+E, **1998**
- <sup>38</sup> C. J. Hawker, D. Mecerreyes, E. Elce, J. Dao, J. L. Hedrick, I. Barakat, Ph. Dubois, R. Jérôme, W. Volksen, *Makromol. Chem. Phys.*, **198**, **1997**, 155
- <sup>39</sup> A. Desai, N. Atkinson, F. Rivera, W. Devonport, I. Rees, S.E. Branz, C.J. Hawker, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **38**, **2000**, 1033
- <sup>40</sup> C.J. Hawker, *Angew. Chem.*, **107**, 13/14, **1995**, 1623
- <sup>41</sup> K. E. Russell, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, **2002**, 1007
- <sup>42</sup> F. J. Hua, B. Liu, C. P. Hu, Y. L. Yang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **40**, **2002**, 1876
- <sup>43</sup> C. Cheng, N. L. Yang, *Pol. Mat. Sci. Eng.*, **85**, **2001**, 512
- <sup>44</sup> H.-J. Paik, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, **1998**, 47
- <sup>45</sup> Q. Pan, S. Liu, J. Xie, M. Jiang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **37**, **1999**, 2699
- <sup>46</sup> K. Matyjaszewski, M. Teodorescu, P. J. Miller, M. L. Peterson, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **38**, **2000**, 2440
- <sup>47</sup> S. Liu, A. Sen, *Macromolecules*, **33**, **2000**, 5106
- <sup>48</sup> T. Fonagy, B. Ivan, M. Szesztay, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, **1998**, 479
- <sup>49</sup> K. L. Beers, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, M. Moeller, *Macromolecules*, **31**, **1998**, 9413

- 
- <sup>50</sup> M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, 31, **1998**, 5934
- <sup>51</sup> J.-B. Kim, M. L. Bruening, G. L. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, **2000**, 7616
- <sup>52</sup> T. v. Werne, T. E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **2001**, 7497
- <sup>53</sup> K. Matyjaszewski, K. L. Beers, A. Kern, S. G. Gaynor, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 36, **1998**, 823
- <sup>54</sup> S. G. Roos, A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 32, **1999**, 8331
- <sup>55</sup> Y. Tsujii, M. Ejaz, K. Sato, A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules*, 34, **2001**, 8872
- <sup>56</sup> L. Barner, N. Zwaneveld, S. Perera, Y. Pham, T. P. Davis, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 40, 23, **2002**, 4180
- <sup>57</sup> M. Baum, W. J. Brittain, *Macromolecules*, 35, **2002**, 610
- <sup>58</sup> M. Baum, W. J. Brittain, *Polym. Prepr.*, 41, 2, **2000**, 1315
- <sup>59</sup> T. Hu, Y. You, C. Pan, C. Wu, *J. Phys. Chem. B*, 106, **2002**, 6659
- <sup>60</sup> J. F. Quinn, R. P. Chaplin, T. P. Davis, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 40, 17, **2002**, 2956
- <sup>61</sup> H. Shinoda, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.*, 22, **2001**, 1176
- <sup>62</sup> C. J. Hawker, *Angew. Chem.*, 107, 13/14, **1995**, 1623
- <sup>63</sup> C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport, *Macromolecules*, 29, 16, **1996**, 5245
- <sup>64</sup> U.M. Stehling, E. E. Malmström, R.M. Waymouth, C.J. Hawker, *Macromolecules*, 31, **1998**, 4396
- <sup>65</sup> C. Cheng, N. L. Yang, *Pol. Mat. Sci. Eng.*, 85, **2001**, 512
- <sup>66</sup> C. Cheng, N. L. Yang, *Polym. Prepr.*, 41, 2, **2000**, 1197
- <sup>67</sup> F. J. Hua, B. Liu, C. P. Hu, Y. L. Yang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 40, **2002**, 1876
- <sup>68</sup> B. Liu, *Hecheng-xiangjiao-gongye*, 22, 6, **1999**, 373
- <sup>69</sup> S. Brinkmann-Rengel, G. E. McKee, S. Haremza, D. Christie, I. Henning, E. Wassner, M. Mours, Y. Yang, Poster: Molecular Architecture Control Induced by Stable Free Radicals, Scientific Meeting Lucca, **2001**
- <sup>70</sup> C. Li, J. He, L. Li, J. Cao, Y. Yang, *Macromolecules*, 32, **1999**, 7012
- <sup>71</sup> Y. Sun, D. Wan, J. Huan, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 39, **2001**, 604
- <sup>72</sup> W. H. Daly, T. S. Evenson, *Polymer* 41, **2000**, 5063
- <sup>73</sup> Y. Miwa, K. Yamamoto, M. Sakaguchi, S. Shimada, *Macromolecules*, 32, **1999**, 8234

- 
- <sup>74</sup> K. Yamamoto, M. Nakazono, Y. Miwa, S. Hara, M. Sakaguchi, S. Shimada, *Polymer J.*, **33**, 11, **2001**, 862
- <sup>75</sup> R. D. Puts, D. Y. Sogah, *Macromolecules*, **30**, **1997**, 7050
- <sup>76</sup> C. J. Hawker, D. Mecerreyes, E. Elce, J. Dao, J. L. Hedrick, I. Barakat, Ph. Dubois, R. Jérôme, W. Volksen, *Makromol. Chem. Phys.*, **198**, **1997**, 155
- <sup>77</sup> J. Puyn, K. Matyjaszewski, *Chem. Mater.*, **13**, **2001**, 3436
- <sup>78</sup> M. W. Weimer, H. Chen, A. P. Giannelis, D. Y. Sogah, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, **1999**, 1615
- <sup>79</sup> M. Husseman, E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Macromolecules*, **32**, **1999**, 1424
- <sup>80</sup> M. Husemann, M. Morrison, D. Benoit, J. Frommer, C. M. Mate, W. D. Hinsberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, **2000**, 1844
- <sup>81</sup> C. Devaux, J. P. Chapel, E. Beyou, Ph. Chaumont, *Eur. Phys. J. E*, **7**, **2002**, 345
- <sup>82</sup> A. Niu, C. Li, Y. Zhao, J. He, Y. Yang, C. Wu, *Macromolecules*, **34**, **2001**, 460
- <sup>83</sup> Y. Tao, J. He, Z. Wang, J. Pan, H. Jiang, S. Chen, Y. Yang, *Macromolecules*, **34**, **2001**, 4742
- <sup>84</sup> C. Wu, A. Niu, Y. Zhao, C. Li, Y. Yang, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, **2001**, 704
- <sup>85</sup> U. Meyer, F. Svec, J. M. J. Frechet, C. J. Hawker, K. Irgum, *Macromolecules*, **33**, **2000**, 7769
- <sup>86</sup> C. Viklund, A. Nordström, K. Irgum, *Macromolecules*, **34**, **2001**, 4361
- <sup>87</sup> J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3<sup>rd</sup> Edn., John Wiley & Sons, Inc., **1989**
- <sup>88</sup> Autorenkollektiv, *Organikum*, 18. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**
- <sup>89</sup> R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 52<sup>nd</sup> Edn., The Chemical Rubber Company, **1971-1972**
- <sup>90</sup> C. B. Chapman, L. Valentine, *J. Polym. Sci.*, **34**, **1959**, 319
- <sup>91</sup> M. Pegoraro, L. Szilagy, A. Penati, G. Alessandrini, *Eur. Polym. J.*, **7**, **1971**, 1709
- <sup>92</sup> T. Kurosaki, K.W. Lee, M. Okawara, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **10**, **1972**, 3295